

145
UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Walter JUDA

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la surtension de l'hydrogène
et ses causes.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 7 JUIL 1939, devant la Commission d'examen

Président : M. MEUNIER

Examineurs { MM. LEMARCHANDS
DÉJARDIN

LYON

IMPRIMERIE VAUCANSON

2 et 4, rue Calliet

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Walter JUDA

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la surtension de l'hydrogène
et ses causes.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le , devant la Commission d'examen

Président : M. MEUNIER

Examineurs { MM. LEMARCHANDS
DÉJARDIN

LYON
IMPRIMERIE VAUCANSON
2 et 4, rue Calliet

—
1939

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ☼, ☼ I.

Assesseur

M. VANEY, *, ☼ I., ☼.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, ☼ I.

RIGOLLOT, *, ☼ I.

COUTURIER, *, ☼ I., ☼.

Professeurs

MM. DULAC, *, ☼ I., *Calcul différentiel et intégral.*

DOUIN, *, ☼, ☼ I., *Botanique.*

MEUNIER, O. *, ☼ I., *Chimie industrielle.*

SIRE, *, ☼ I., ☼, *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *, ☼ I., ☼, *Zoologie.*

CARDOT, *, ☼ I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *, ☼ I., *Géologie.*

LOCQUIN, *, ☼ I., *Chimie générale.*

LONGCHAMBON, *, ☼, ☼ I., ☼, *Minéralogie.*

DÉJARDIN, *, ☼ I., *Physique générale.*

SOLLAUD, ☼ I., *Zoologie.*

THIBAUD, ☼ A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *, ☼ I., *Chimie appliquée.*

EYRAUD, ☼ I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT, ☼ A., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, ☼ A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, ☼ I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie.*

KUHNER, *Botanique.*

LAVAL, *Minéralogie.*

Maitres de conférences adjoints

MM. BONNET, *, ☼ I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

Mlle BACHRACH, ☼ I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, ☼ I., *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, ☼ I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

TRONCHET, ☼ A., *Botanique.*

MAYET, *, ☼ I., ☼, *Anthropologie.*

PELOSSE, ☼ I., *Sériciculture.*

DARESTE DE LA CHAVANNE, ☼ I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *, ☼ I., *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

M. ROUX, ☼ A.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA SŒUR

A MON MAITRE

MONSIEUR M. LEMARCHANDS

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LA SURTENSION DE L'HYDROGÈNE ET SES CAUSES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

1° *Description du phénomène :*

La tension de décomposition de solutions aqueuses d'électrolytes peut être facilement calculée au moyen de la formule qui donne la différence de potentiel entre métaux et électrolytes. La pile

H^2	Pt platiné	solution	O^2
pression		aqueuse	pression
atmosphérique			atmosphérique

a une force électromotrice d'environ 1^v2.

Inversement la tension de décomposition d'une solution aqueuse acide dans laquelle l'hydrogène et l'oxygène se dégagent sur les électrodes, doit être de 1^v2. Mais tandis que le dépôt d'un métal à partir d'une solution d'un de ses sels sur une électrode de même nature se fait sensiblement de façon réversible pour de très faibles densités de courant, un phénomène d'irréversibilité intervient dans le cas d'un dégagement de gaz par électrolyse. La tension de décomposition observée pour le dégagement d'hydrogène varie en fonction d'un grand nombre de facteurs physiques, physico-chimiques et chimiques ; ce n'est que pour des densités de courant faibles et pour

quelques métaux seulement, que la tension de décomposition d'une solution aqueuse égale la valeur réversible. Dans la généralité des cas, on observe un potentiel plus négatif de la cathode sur laquelle l'hydrogène se dégage. On définit la surtension d'hydrogène comme étant la différence de potentiel entre l'électrode sur laquelle l'hydrogène se dégage et une électrode normale d'hydrogène (potentiel 0 par définition) cette d. d. p. étant toujours négative ou tout au plus nulle. (Cas de réversibilité. Par convention on donnera les valeurs de la surtension toujours avec le signe plus.)

Exposons sommairement les faits expérimentaux que les études sur la surtension de l'hydrogène, faites depuis plus de cinquante ans, auraient permis d'établir :

1° La surtension varie avec la *nature du métal*, utilisé comme cathode. Elle est faible pour les métaux bons catalyseurs d'hydrogénation ;

2° La surtension dépend de la *dimension et de l'état de la surface cathodique*. Elle est forte pour de petites surfaces. Elle est plus faible pour les surfaces rugueuses ; par exemple quand la cathode est constituée par une lame du métal couverte d'une couche électrolytique du même métal ;

3° La surtension diminue quand la *température* augmente.

Dans les trois cas aucune loi quantitative n'a pu être énoncée avec certitude.

4° La surtension varie peu avec la *concentration* de l'électrolyte quand les concentrations sont fortes. Mais elle augmente sensiblement quand la concentration de l'électrolyte diminue. Aucune loi précise n'a été vérifiée ;

5° Pendant l'électrolyse il peut se produire une *modi-*

fication physique de la surface cathodique qui détermine une diminution de la surtension ;

6° L'influence de la *densité de courant* suivrait la formule de *Tafel* (32) :

$$\mu = a + b \log d$$

(a et b sont des constantes).

Glasstone (11) l'a corrigée en introduisant une troisième constante c :

$$\mu = a + b \log (d - c)$$

7° La surtension varie en fonction des *tensions interfaciales*. Les auteurs ne sont pas d'accord sur le sens de cette variation. Elle dépend certainement de la nature du corps ajouté à l'électrolyte. Ces corps peuvent être des électrolytes ou non. De plus ils peuvent former des solutions parfaites, des solutions colloïdales, des émulsions ou des suspensions. La variation de la surtension dépend donc dans chaque cas de la nature de la substance capillairement active et de la dimension de ses particules ;

8° La surtension varie en fonction du *temps* (quand la surface cathodique n'est pas modifiée au cours de l'électrolyse) : elle augmente indéfiniment pour certains métaux dans un état stationnaire donné de l'électrolyse. Pour d'autres métaux elle passe par un maximum. Enfin pour le Pt platiné elle est indépendante du temps, mais aucune donnée précise n'a été fournie à ce sujet.

9° La surtension dépend du *traitement préalable de la surface cathodique*. La cathode utilisée préalablement comme anode présente une surtension plus basse que celle qui est utilisée directement comme cathode. Elle dépend, de plus, de l'intensité du courant polarisant préalable.

2° *But des recherches.*

Dans un examen critique, j'ai rassemblé à la fin de ce travail, les travaux, hypothèses et théories émis sur la surtension. Leur lecture montrera qu'à l'heure actuelle la cause de la surtension n'a pas encore été mise en évidence.

C'est la recherche de cette cause que j'ai poursuivie dans ce travail, travail que M. le Professeur Lemarchands m'avait proposé d'entreprendre comme suite et conséquences de ses travaux antérieurs (17, 18).

Grâce à ses conseils avisés qui m'ont guidé et soutenu constamment dans les nombreuses difficultés que j'ai rencontrées, j'ai pu mener à bien cette recherche et résoudre le problème qui m'était posé dans le cas d'une cathode d'hydrogène de platine platiné.

Je remercie M. le Professeur Meunier, directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de thèse. Je garderai toujours le souvenir le plus reconnaissant et le plus respectueux du temps où j'étais son élève à l'Ecole et à la Faculté.

Je remercie M. le Professeur Déjardin d'avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je remercie M. le Professeur Farkas, de l'Université Hébraïque de Jérusalem d'avoir facilité mes recherches en m'admettant dans ses laboratoires pendant les mois de juillet, août et septembre 1937.

3° *Plan et division du travail.*

PREMIERE PARTIE. — THÉORIE DU PHÉNOMÈNE.

Chapitre premier. — Rappel d'un travail de MM. Lemarchands et Convers.

Chapitre II. — Etude théorique de la surtension.

Chapitre III. — Relation théorique.

DEUXIEME PARTIE. — MESURES EXPÉRIMENTALES.

Chapitre IV. — Critique des méthodes de mesure utilisées.

Chapitre V. — Mise au point de la méthode directe.

Chapitre VI. — Mesures de la surtension sur une électrode de platine platiné. Influence de la densité de courant et de la concentration initiale.

Chapitre VII. — Mesures de la surtension sur une électrode de platine poli.

Chapitre VIII. — Mesures de la surtension sur une électrode de Plomb.

Chapitre IX. — Conclusions.

TROISIEME PARTIE

Chapitre X. — Les théories de la surtension de l'hydrogène. — Critique.

QUATRIEME PARTIE. — RÉSULTATS ANTÉRIEURS.

COMPARAISON. — CRITIQUE. — INTERPRÉTATION.

Chapitre XI. — Influence de la nature du métal.

Chapitre XII. — Influence de l'état de la surface.

Chapitre XIII. — Le rôle d'additions à l'électrolyte.

Chapitre XIV. — Influence du temps.

Chapitre XV. — Influence de la température.

CINQUIEME PARTIE. — CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DU PHÉNOMÈNE

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL D'UN TRAVAIL DE MM. LEMARCHANDS ET CONVERS

MM. Lemarchands et Convers (17) ont étudié le détail de la formation des dépôts électrolytiques cathodiques des solutions de sulfate de cuivre : leurs résultats et leur interprétation nous ont conduit à notre explication des phénomènes de surtension électrolytique. Il est bon de rappeler les principaux résultats obtenus par MM. Lemarchands et Convers.

Lorsqu'on électrolyse une solution de sulfate de cuivre, on observe un dépôt sur la cathode, qui est constitué, suivant les conditions de l'électrolyse, soit de cuivre pur, soit d'un mélange de cuivre et d'hydroxyde de cuivre. Les auteurs ont pu établir un certain nombre de faits au cours de leurs expériences :

1° Pour une solution de concentration donnée, le dépôt noir constitué essentiellement par de l'hydroxyde,

apparaît brusquement quand on augmente la densité de courant ;

2° Quand on utilise des solutions de plus en plus concentrées, la densité de courant critique, c'est-à-dire la densité de courant à partir de laquelle l'hydroxyde apparaît à la cathode, augmente ;

3° Quand la température croît, le dépôt d'hydroxyde exige des densités de courant de plus en plus fortes.

Remarquons que l'apparition d'hydroxyde a été déjà mise qualitativement en évidence par MM. Lemarchands et Debiesse (18) pour des sels de Zn et de Pb. Signalons également que Sand, Weeks et Worrel (30) ont observé que la surtension de l'hydrogène sur une cathode de Sb dans des électrolytes de SO_4H_2 et de NaOH, devient sensiblement constante au delà d'une densité critique. Eux aussi attribuent ce fait à la formation de stibine.

L'étude expérimentale de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec des densités de courant croissantes, a mis en évidence :

1° L'existence d'une densité critique à partir de laquelle le dépôt devient noir, spongieux, peu adhérent et oxydé. D'après les auteurs le log de la densité critique est proportionnel au log de la concentration initiale, et à la température.

$$\log d = 1,2 \log C + 0,013 (t - 60)$$

2° La cause de cette perturbation réside dans l'existence, au voisinage de la cathode, de couches de très faibles concentrations.

La présence d'un dépôt d'oxyde sur une cathode où l'on ne peut envisager la décharge des anions oxygénés SO_4^- et OH^- ne peut s'expliquer que par une hydro-

lyse, hydrolyse qui ne peut résulter elle-même que d'un affaiblissement de la concentration.

L'étude des potentiels cathodiques en fonction des densités de courant, pour différentes concentrations données, a mis en évidence la dilution des couches voisines de la cathode. Les courbes obtenues présentent un coude brusque qui correspond à la densité de courant critique. Les auteurs ont appliqué la formule de Nernst dans le cas de l'électrolyse du sulfate de cuivre pour calculer l'ordre de grandeur des concentrations dans les couches voisines de l'électrode à l'instant où les premières traces d'hydroxyde apparaissent. Elle est environ de 0,002 %. A partir de ce moment la dilution va augmenter considérablement jusqu'à atteindre des valeurs extrêmement faibles, paraissant paradoxales. Ainsi on arrive à ce résultat que les couches immédiatement voisines de la cathode contiennent moins d'ions cuivre que l'eau la plus pure dans laquelle plongerait une lame de cuivre. L'eau pure se comporte comme une solution de concentration 0,0012 % en poids de SO_4Cu , 5 H_2O . En effet, d'après la théorie de Nernst, les métaux envoient des ions dans l'eau.

CHAPITRE II

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA SURTENSION

L'électrolyse du sulfate de cuivre nous a montré qu'une dilution se produit aux alentours de la cathode pendant la décharge et le dépôt des ions Cu. Cette dilution sera d'autant plus grande que la densité de courant sera plus forte et que la concentration de l'électrolyte sera plus faible. La conséquence logique de cette dilution, dans le cas de l'ion Cu est la formation de l'hydroxyde. Or, du point de vue électrochimique, la décharge des ions positifs se fait dans les mêmes conditions, quelle que soit la nature des ions considérés : l'ion amené par le courant se décharge en se combinant avec un électron de la cathode.



Les différences qui se manifestent par la suite sont dues non pas aux phénomènes électrochimiques, mais à la nature chimique de l'ion *déchargé*. Il n'y a donc aucune raison pour admettre que la décharge de l'ion H^+ , au cours d'une électrolyse d'une solution aqueuse acide, se fasse dans des conditions électro-chimiques différentes de la décharge de l'ion cuivre au cours de l'électrolyse d'un de ses sels. Par conséquent l'annihilation, avec la densité de courant, de la concentration en ions aux alentours de la cathode, se produira aussi bien dans le cas

de la décharge de l'ion H^+ que dans le cas de la décharge de l'ion Cu . La seule différence sera que les atomes d'hydrogène formés ne sont pas susceptibles de donner un hydroxyde insoluble qui se déposerait ; par conséquent, il n'y aura pas de densité critique de courant correspondant à la formation d'un tel hydroxyde. Cette dilution ne pourra donc pas se manifester par une discontinuité, mais elle suivra de façon continue les variations de la densité de courant, de la concentration, et aussi de la température.

Ainsi nous allons considérer le problème de la surtension de l'hydrogène en nous basant sur le fait expérimental de cette dilution, en ions H^+ , des couches voisines de la cathode. Il nous permettra d'expliquer le phénomène de surtension sans avoir recours à des considérations ou des calculs théoriques autres que ceux de la thermodynamique et de l'électrolyse, à partir du seul point de vue expérimental.

Quel est alors le mécanisme de l'électrolyse dans une solution aqueuse acide ? Considérons une solution d'acide sulfurique de concentration donnée, soumise à un courant d'intensité connue, variable, et dans laquelle plongent des électrodes d'un métal donné. L'acide sulfurique se dissocie et fournit des ions hydrogène et SO_4^{--} et $SO_4 H^-$; sous l'influence du courant les ions vont se déplacer vers les électrodes avec leurs vitesses respectives qui diffèrent suivant la nature de l'ion ; la vitesse de l'ion H^+ est la plus grande de tous les ions connus. Arrivés au contact de la cathode les ions vont se décharger d'après la réaction



et il y aura formation de molécules d'hydrogène, dont on observe le dégagement. (Nous réserverons à plus tard la

possibilité d'exposer nos vues sur cette formation). La décharge des ions aux alentours de la cathode amène la dilution dont il a été question ci-dessus ; on conçoit aisément que cette dilution dépend de la densité de courant. De même, la concentration initiale de l'électrolyte déterminera l'importance de la dilution, car un électrolyte concentré maintiendra la concentration au voisinage de la cathode plus grande qu'une solution diluée par suite de l'importance plus marquée du phénomène de diffusion.

Comme dans le cas de l'ion Cu, l'annihilation progressive de la concentration dans les couches voisines de la cathode doit donner lieu à une différence de potentiel supplémentaire qui sera d'autant plus grande que la concentration en ions H^+ sera plus faible. Nous devons obtenir par conséquent des courbes du potentiel en fonction de la densité de courant qui ressembleront à celles obtenues pour le cuivre, à la seule différence qu'elles ne pourront pas présenter un coude brusque correspondant à la formation d'un hydroxyde.

Tous les facteurs qui déterminent la concentration aux alentours de la cathode trouveront de ce fait leur expression dans cette différence de potentiel observée. Dans le cas de l'hydrogène, la surtension correspond par conséquent à cette dilution.

CHAPITRE III

RELATION THÉORIQUE

La formule de van T'Hoff

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \left(\text{Log}_e \frac{C_{H^2}}{C_{H^+}^2} + \text{Log}_e \frac{c_{H^+}^2}{c_{H^2}} \right) \quad (1)$$

représente l'énergie ($2F\varepsilon$) mise en jeu dans la transfor-



mation accomplie de façon réversible. D'après R. Lorenz (19) il faut se représenter la phase de transition, siège principal de la réaction électrochimique, comme un lieu dans lequel les transformations électrochimiques, au moins, s'effectuent catalytiquement de façon parfaite, c'est-à-dire dans le sein duquel les états d'équilibre stables sont atteints instantanément.

Il en résulte que dans cette phase de transition l'équilibre électrochimique suit instantanément les modifications de concentration et que la formule de van t'Hoff reste applicable même lorsqu'un courant passe dans l'électrode. Mais alors la force électromotrice se modifiera avec la densité de courant qui règle les concentrations aux alentours de la cathode, c'est-à-dire la concentration en ions hydrogène C_{H^+}

S'il en est ainsi, la valeur de $\frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{C_{H^+}^2}{C_{H^2}}$ est constante quand la température ne varie pas.

Si d'autre part on admet que le dégagement du gaz sur l'électrode se fait lorsque sa concentration sur l'électrode dépasse la valeur qui correspond exactement à la pression atmosphérique, on peut considérer C_{H^2} comme constante.

Pour $C_{H^+} = 1$, Nernst pose :

$$\varepsilon_H = \frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{C_{H^2}}{1} + \frac{RT}{2F} \text{Log} K = 0 \quad (1')$$

Admettons alors que le courant passe dans l'électrode. La concentration C_{H^+} au voisinage de la cathode dépend de la densité de courant ; elle diminue quand la densité de courant croît. Si l'équation de van t'Hoff s'applique, comme nous le démontrons plus loin, si μ représente la surtension, C_{H^+} la concentration ionique de l'hydrogène au voisinage de l'électrode, si la concentration de l'hydrogène moléculaire dans l'électrode ne dépend que de la pression d' H^2 au-dessus du platine platiné (puisque $\text{Log} K$ garde la même valeur, la température restant la même).

Nous pouvons écrire :

$$\mu_H = \frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{C_{H^2}}{C_{H^+}^2} + \frac{RT}{2F} \text{Log} K \quad (1'')$$

En soustrayant l'équation (1') de l'équation (1'') nous avons :

$$\begin{aligned} \mu_H &= \frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{C_{H^2}}{C_{H^+}^2} + \frac{RT}{2F} \text{Log} K - \frac{RT}{2F} \text{Log} C_{H^2} - \frac{RT}{2F} \text{Log} K \\ \mu_H &= \frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{1}{C_{H^+}^2} \end{aligned}$$

$$\mu_H = \frac{RT}{F} \text{Log}_e \frac{1}{C_{H^+}} \quad (2)$$

Cette relation lie la surtension à la concentration au voisinage immédiat de la cathode.

D'après notre hypothèse, celle-ci est d'autant plus faible que la densité de courant est plus forte. Nous posons alors :

$$\frac{RT}{F} \text{Log}_e \frac{1}{C_{H^+}} = \text{Log}_e (\alpha + \beta d) \quad (3)$$

(C_{H^+} est inversement proportionnelle à une fonction linéaire de la densité de courant.)

D'autre part, il résulte de notre hypothèse que l'annihilation progressive de la concentration en ions H^+ autour de la cathode sera d'autant moins importante que la concentration initiale de l'électrolyte sera plus grande pour une densité de courant donnée. On admet que cette concentration C_i reste constante pendant la durée de l'électrolyse. Le coefficient angulaire β , par conséquent, sera inversement proportionnel à C_i :

$$\beta = \frac{k_1}{C_i} \quad (4)$$

La valeur de α de l'équation (3) est indépendante de la densité de courant et de la concentration initiale. Elle tient compte du fait que le travail électrochimique accompli à la cathode, et par conséquent C_{H^+} est non seulement déterminé par la densité de courant et par C_i mais aussi par les forces superficielles de la cathode qui dépendent de sa nature et de l'état de sa surface. Il en résulte que la valeur de α doit être constante et caractéristique pour une électrode donnée ayant une surface invariable au cours de l'électrolyse.

En combinant les équations (2) et (3) nous obtenons :

$$\mu_H = \text{Log}_e (\alpha + \beta d) \quad (5')$$

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$e^{\mu_H} = 1 + \mu_H + \frac{\mu_H^2}{2} = \alpha + \beta d \quad (5)$$

(On peut négliger les autres termes du développement.)

Et en combinant enfin les équations (4) et (5), nous obtenons la relation générale :

$$1 + \mu_H + \frac{\mu_H^2}{2} = \alpha + \frac{k_1 d}{C_i} \quad (6)$$

Cette relation montre que la surtension est en première approximation :

1° proportionnelle à la densité de courant,

2° inversement proportionnelle à la concentration initiale de l'électrolyte. En effet pour les métaux qui ont des surtensions faibles, en particulier pour le Pt platiné,

le terme $\frac{\mu_H^2}{2}$ est, sinon négligeable, du moins très petit par rapport à μ_H .

En conclusion, si notre hypothèse est exacte, l'expérience doit vérifier l'équation (6).

Nous donnerons les résultats expérimentaux dans le chapitre VI. Leur interprétation montrera indiscutablement l'accord parfait entre la théorie et l'expérience.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE IV

CRITIQUE DES MÉTHODES DE MESURE UTILISÉES

a) Surtension « minimum » et surtension à densité de courant définie

A l'origine on appelait « surtension » le potentiel supplémentaire qui correspond à l'instant précédant immédiatement le dégagement des bulles. Par la suite Tafel (32) a constaté que la surtension augmente avec la densité de courant. Il était ainsi amené à distinguer la *surtension* « *minimum* » correspondant au dégagement de la première bulle (ou encore approximativement au point d'inflexion de la courbe : différence de potentiel-intensité) de la *surtension* « à densité de courant définie », qui correspond à un potentiel de la cathode déterminé par l'établissement d'un régime d'électrolyse avec une densité de courant définie. Dans le premier cas la quantité d'électricité dans le circuit

tendrait vers 0 par suite de la f. c. é. m. de polarisation (abstraction faite du courant résiduel), tandis que dans le deuxième cas des quantités notables d'électricité traversent la cathode. Ainsi on avait divisé les méthodes de mesure en deux groupes :

- a) *Mesure de la surtension minimum;*
- b) *Mesure de la surtension à densité de courant définie.*

Actuellement cette division est supprimée, car la distinction entre ces deux surtensions ne correspond pas à deux phénomènes de nature différente.

En effet, d'après nos considérations théoriques (Chapitre II), la décharge d'ions ne peut se faire qu'au cours d'une électrolyse avec une densité de courant qui peut être faible, mais jamais nulle.

Baars et Kayser (1) ont montré par des expériences très précises qu'on ne peut parler de « surtension minimum » sans l'existence d'une intensité de courant définie.

La surtension qui résulte de la dilution au voisinage de la cathode dépend par conséquent essentiellement de la densité du courant. Le point de décomposition de l'électrolyte correspond donc toujours à une densité de courant plus ou moins faible et sa valeur sera déterminée par la variation de concentration due à cette densité de courant.

b) Méthodes de mesure

Les méthodes qui ont servi à la mesure de la surtension au voisinage du point de décomposition sont au nombre de deux. La *première* utilise le graphique :

potentiel-intensité qui présente un coude brusque correspondant au point de décomposition (Méthode de Coehn et Dannenberg (4). La valeur de la surtension s'obtiendrait par extrapolation au point $i=0$.

Cette méthode n'a pas donné des résultats satisfaisants, car la cassure de la courbe n'est jamais très nette; les valeurs obtenues seraient en général trop faibles.

Aussi Thiel et Breuning (33) ont-ils remplacé cette méthode par une autre. Cette *deuxième* méthode observe le dégagement des bulles de gaz et détermine le moment de la formation de la première bulle (méthode des bulles).

La plus grande objection à faire à cette méthode réside dans l'incertitude qui correspond à la visibilité de la bulle. Lorsqu'elle est infiniment petite, la surtension existe déjà. Cela permet de comprendre que la méthode du point d'inflexion donne des résultats inférieurs à ceux de la méthode des bulles. En effet, d'après nos vues, la surtension existe depuis le moment où les ions H^+ se raréfient autour de la cathode.

Tafel (32), qui a étudié le premier l'influence de la densité de courant, a fait ses mesures au moyen de la *méthode directe*. Celle-ci détermine le potentiel de la cathode au moment même du passage du courant.

Haber et Luggin (12) ont objecté qu'une résistance existe entre la cathode et l'électrode de référence, et que, par conséquent, le potentiel mesuré comprend la chute de potentiel égale au produit de cette résistance par l'intensité du courant. Pour remédier à cet inconvénient ils ont proposé de poser contre l'électrode la pointe étirée en capillaire du tube qui contient l'électrolyte de liaison pour éviter la d. d. p. entre les solutions. Knobel, Caplan et Eisemann (37) prennent un diamètre intérieur du

tube d'environ 1 millimètre. Le tube est légèrement appuyé contre l'électrode.

Dans nos expériences nous avons utilisé la méthode directe. Après avoir constaté qu'on ne peut éviter intégralement l'inconvénient donné plus haut, nous avons renoncé à nous servir des modifications proposées par Haber et Luggin (12) et nous avons utilisé comme électrode de référence une électrode à hydrogène plongeant dans le même électrolyte que la cathode.

Signalons ici que la méthode directe a été en butte à des critiques, en particulier une *résistance de transfert* s'opposerait mécaniquement au transport des ions de l'électrolyte à l'électrode. Sa valeur, à de faibles densités du courant, serait de plus de 1.000 ohms et elle subirait des modifications importantes, difficilement contrôlables, avec des variations de la densité du courant. Il faudrait donc mesurer le potentiel d'électrode à l'instant même où se rompt le courant polarisant. Ces considérations ont conduit aux *méthodes avec rupture du courant polarisant*.

Leblanc (16) a utilisé un diapason.

Newbery (23) a proposé l'emploi d'un commutateur qui produit des ruptures et fermetures alternativement. Il a prétendu avoir la valeur exacte de la surtension pour une vitesse de 3.000 tours par minute et des valeurs approximatives à partir de 1.500 tours par minute. Une appréciation très exacte pourrait être faite par une extrapolation à la vitesse infinie.

Glasstone (9) estime que les mesures du potentiel ainsi réalisées se font au plus tôt 0,01 seconde après la rupture du courant. Elles peuvent ainsi être différentes de celles qui correspondent à l'instant même de la rupture, car le potentiel d'électrode diminue rapidement

quand le courant a cessé de passer. En comparant la méthode directe à celle du commutateur, Glasstone montre que cette dernière méthode donne des valeurs trop basses.

D'après Glasstone (9) la résistance du système électrode/gaz/électrolyte serait de l'ordre de quelques ohms. Aux alentours de l'électrode il y aurait un « film » mince d'électrolyte de concentration *plus grande* que celle du bain; il donnerait lieu à une *résistance superficielle*. Glasstone (9) et Newbery (23) doutent que la résistance de transfert existe réellement. Ils admettent qu'en tout cas elle ne peut provoquer des modifications importantes.

Il est important de noter que la résistance de transfert n'a jamais été mise en évidence par l'expérience. D'autre part la résistance superficielle dont parle Glasstone et qu'il attribue à une concentration plus grande aux alentours de l'électrode ne correspond à rien. En effet, nous avons montré que, tout au contraire, il y a *dilution* au voisinage de la cathode.

Par conséquent les objections qu'on a cru pouvoir faire à la méthode directe ne résistent pas à un examen objectif. Par contre la méthode du commutateur ne peut donner des résultats exacts, car :

1° La diminution du potentiel après la rupture du courant est très rapide. Une extrapolation exacte devient alors impossible.

2° Le plus grave inconvénient consiste en ce fait que le potentiel d'électrode n'est jamais équilibré à cause des fermetures et ruptures répétées. Celles-ci provoquent alternativement des courants induits. Il est possible que l'abaissement de la surtension soit partiellement dû à ces courants induits.

Conclusion

Pour toutes ces raisons nous avons adopté le principe de la *méthode directe* et nous avons mis au point un dispositif qui donne des valeurs reproductibles, tout au moins dans le cas d'une cathode de Pt platiné.

CHAPITRE V

MISE AU POINT DE LA MÉTHODE DIRECTE

On a vu que le principe de la méthode directe était de mesurer le potentiel de la cathode par comparaison avec une électrode de référence pendant l'électrolyse même.

a) Mesure de la différence de potentiel

1° CRITIQUE DE LA MÉTHODE D'OPPOSITION.

Pour mesurer la différence de potentiel entre la cathode et l'électrode de référence, tous les chercheurs ont utilisé la méthode d'opposition plus ou moins perfectionnée. Après les expériences préliminaires que nous avons faites au moyen de cette méthode nous avons dû l'abandonner. En effet, d'une journée à une autre les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles quand on plaçait la cathode dans les mêmes conditions, apparemment du moins. D'ailleurs les résultats obtenus par les chercheurs diffèrent notablement. (Voir ci-dessous Chapitre XI.) On peut supposer que les différences sont dues en partie à la méthode de mesure des potentiels. En effet, dans la méthode d'opposition on ferme le circuit sur la cathode et l'électrode de référence, en les mettant

en série sur le pont de Wheatstone. Il n'est pas impossible que la d. d. p. mesurée subisse de ce fait des variations qui ne dépendent que du circuit fermé sur cette différence de potentiel. C'est pourquoi nous avons préféré faire les mesures de potentiel en *circuit ouvert*. Nous avons adopté pour cela un dispositif de mesure qui utilise une *lampe triode*.

2° MÉTHODE EMPLOYÉE.

a) Principe de la mesure.

L'intensité du courant-plaque d'une lampe triode varie avec le potentiel de la grille; en intercalant la d. d. p. x à mesurer entre la grille et la terre on fait varier son potentiel et par conséquent l'intensité du courant-plaque. On lit les deux intensités avant et après avoir intercalé x , et la différence obtenue permet de calculer x , l'appareil étant préalablement étalonné.

β) Dispositif.

Soit une lampe triode dont AF (Schéma I) représente le circuit de chauffage du filament; la grille G est reliée à un inverseur I qui permet de brancher G soit directement à la terre, soit à la d. d. p. x qu'on se propose de mesurer (x est donc intercalé entre la grille et la terre). La plaque P est reliée au pôle positif d'une batterie HT de 80 volts. Le pôle négatif est branché à la terre. Un circuit de compensation B permet de varier à volonté l'intensité dans le circuit-plaque. On la lit sur un milliampèremètre M ou sur un microampèremètre M_1 avec shunt. (50 div. de M_1 correspondent à 0,5 milliampères.)

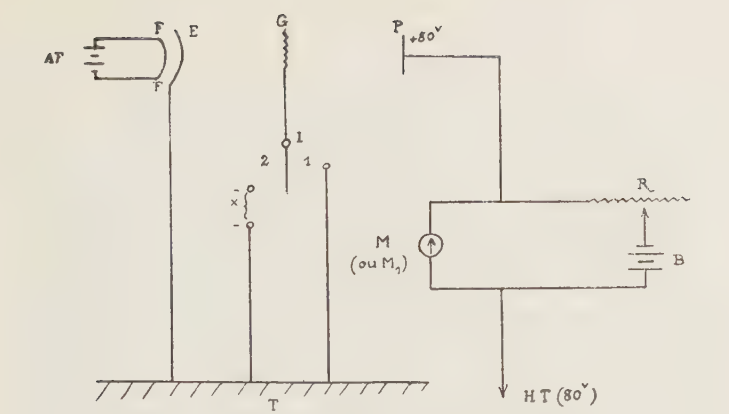


SCHÉMA I

- | | |
|---|---|
| F Filament. | B. Accu (2 v.) de compensation opposé au circuit plaque. |
| E. Ecran à chauffage indirect. | HT. Batterie de 135 v. à 7 sensibilités : 40 v., 50 v., 60 v., 80 v., 90 v., 120 v., 135 v. |
| G. Grille. | R. Rhéostat de réglage du courant plaque. |
| P. Plaque. | I. Inverseur. |
| { M. Milliampèremètre. | |
| { M ₁ . Microampèremètre avec shunt. | |
| AF. Accus (4 v.) de chauffage du filament. | |

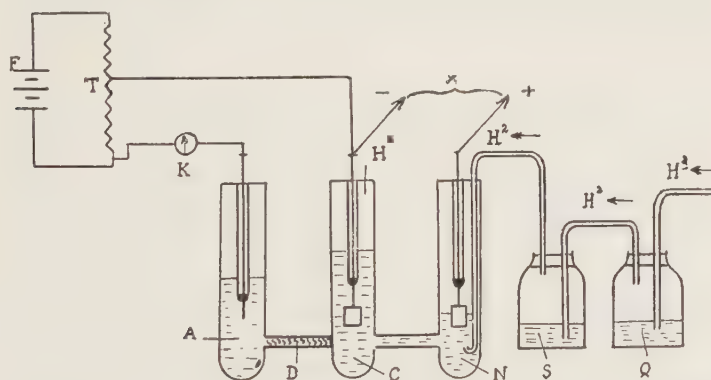


SCHÉMA II

- | | |
|--|--|
| A. Compartiment anodique. | Q - S Flacons laveurs de l'hydrogène électrolytique. |
| C. Compartiment cathodique. | K. Milliampèremètre. |
| N. Electrode de référence (à H ²). | F. Accus (8-10 v.). |
| D. Bouchon de coton. | T. Rhéostat à 3 bornes. |

γ) *Etalonnage de l'appareil.*

On met d'abord l'inverseur I dans la position 1 (la grille est directement liée à la terre). Par le circuit de compensation B on règle l'intensité du courant-plaque de façon à obtenir 10 milliampères (100 divisions sur M). On branche alors sur x un élément Weston de f. é. m. 1^v0183, de telle sorte que le courant-plaque diminue quand l'inverseur est changé de la position 1 à la position 2. On lit les deux intensités et la différence du nombre de divisions correspond à 1^v0183. On remet alors I dans la position 1 et on diminue au moyen de B le courant-plaque de façon à avoir une intensité de 8 milliampères (80 div.). On remet I dans la position 2 et on lit de nouveau le nombre de divisions correspondant, et ainsi de suite. On constate que le nombre de divisions qui correspond à 1^v0183 varie linéairement avec l'intensité du courant-plaque.

i (milliamp.) lu sur M	n (divisions correspondant à 1 ^v 0183)
—	—
10	21,5
8	20,5
6	19,5
4	18,5
2	17,5

On remplace alors M par M₁ (50 divisions sur M₁ = 0,5 milliampère). D'après le tableau d'étalonnage, pour une intensité du courant-plaque de 1 milliampère une d. d. p. de 1^v0183 correspond à 170 divisions de différence sur M₁. D'où :

$$1 \text{ div.} = \frac{1,0183}{170} = 0^{\circ}00599 \sim 0^{\circ}006$$

Le microampèremètre M_1 utilisé ayant 150 div. (échelle totale) on peut s'en servir pour mesurer des d. d. p. de 0° à $0^{\circ}9$ théoriquement. En pratique il ne faut pas qu'elles dépassent $0^{\circ}6$. Pour les mesurer il suffit donc de brancher les deux bornes sur x et de lire la différence du nombre de divisions sur M_1 en mettant I successivement dans les positions 1 et 2.

Sensibilité de l'appareil.

La mesure se fait à une division près, c'est-à-dire à $\pm 0^{\circ}006$. L'erreur maximum ne dépassera donc jamais $\pm 0^{\circ}01$. Cette approximation est suffisante pour nos mesures étant donné que la surtension n'est certainement pas reproductible au delà de la deuxième décimale. [Tafel (32)].

b) Mesure de la surtension : Méthode directe

Pour limiter dans la mesure du possible les erreurs d'expérience nous ne nous sommes pas servi d'une électrode de calomel comme électrode de référence. De cette façon nous sommes sûr d'éviter la d. d. p. de concentration entre l'électrolyte de liaison et l'acide sulfurique. Nous avons réalisé le *montage suivant* : (schéma II).

Un bac électrolytique en verre comprend trois compartiments : A, C et N de 11 cm. de longueur et 20 mm. de diamètre, reliés entre eux par des tubes en verre de 3,5 cm. de longueur et de 12 mm. de diamètre. Dans A plonge un fil de platine qui sert d'anode. Dans C plonge la cathode dont on veut mesurer la surtension. Dans N

plonge une lame de Pt platiné qui sert d'électrode de référence. Le tube qui relie A et C est bouché par du coton (D) pour éviter la diffusion de l'oxygène anodique vers la cathode pendant l'électrolyse. Le système N-C est soumis pendant toute la durée des mesures à un courant lent d'hydrogène purifié et séché dans deux flacons laveurs Q et S. Q contient du pyrogallate de soude et S de l'acide sulfurique concentré. L'hydrogène est obtenu par l'électrolyse d'une solution de soude sur une électrode de fer. L'ensemble du bac électrolytique (A-C-N) contient une solution d'acide sulfurique de concentration déterminée et dont on a vérifié la pureté.

L'anode et la cathode sont branchées sur un système potentiométrique qui comprend une batterie d'accumulateurs F de 8 à 10 volts, et un rhéostat T à trois bornes, de 100 ohms. Un miliampèremètre K mesure l'intensité du courant d'électrolyse.

Calcul du potentiel de l'électrode à H^2 pour les différentes concentrations de SO^4H^2 utilisées

Par convention, le potentiel d'une électrode normale à hydrogène est nul. (lame de Pt platiné qui plonge dans une solution de SO^4H^2 N à O° et 760 mm. de Hg). La formule de Nernst permet de calculer les potentiels de l'électrode à hydrogène qui plonge dans des solutions de différentes concentrations, à des pressions et des températures données.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log}_e (H)$$

ε est le potentiel d'électrode à H^2 à la conc. (H.).

ε_0 est le potentiel d'électrode à H^2 à la conc. N.

La variation de ε_0 avec la pression est donnée par la formule :

$$\varepsilon'_0 - \varepsilon''_0 = -\frac{RT}{2F} \text{Log}_e \frac{p'}{p''}$$

En prenant $\varepsilon''_0 = 0$ pour $p'' = 1$ atm. on a :

$$\varepsilon'_0 = -\frac{RT}{2F} \text{Log}_e p'$$

Nous avons opéré à la température de 26° (température ambiante) et sous 690 mm. de Hg de pression. D'où :

$$p' = 690 \text{ mm. Hg} = 0,907 \text{ atm.}$$

et

$$\varepsilon'_0 = -\frac{RT}{2F} \text{Log}_e 0,907 = 0,00126$$

et enfin

$$\varepsilon = 0,00126 + \frac{RT}{2F} \text{Log}_e (H)$$

Voici le tableau qui donne les potentiels de l'électrode à hydrogène en volts pour différentes concentrations de SO^4H^2 en normalités.

<i>Concentrations</i> (en normalités)	<i>Potentiels</i> (en volts)
0,02	— 0,101
0,1	— 0,059
0,2	— 0,040
0,3	— 0,030
0,4	— 0,023
0,5	— 0,017

0,6	— 0,012
0,7	— 0,008
0,8	— 0,005
1	+ 0,001
1,4	+ 0,010
1,6	+ 0,014
2	+ 0,019
4	+ 0,037

Marche d'une série de mesures

On prend la différence de potentiel entre la cathode C et l'électrode à hydrogène N pour différentes valeurs de l'intensité du courant électrolytant.

CHAPITRE VI

MESURES DE LA SURTENSION SUR UNE ÉLECTRODE DE PLATINE PLATINÉ INFLUENCE DE LA DENSITÉ DE COURANT ET DE LA CONCENTRATION INITIALE

Nous avons étudié en premier lieu la surtension sur une cathode de Pt platiné car tous les auteurs sont d'accord sur le point qu'elle est invariable avec le temps. C'est d'ailleurs le seul métal qui possède cette propriété. On peut donc prévoir qu'il donnera des valeurs plus facilement reproductibles que les autres métaux.

Mode opératoire

On réalise le montage indiqué ci-dessus. Le récipient électrolytique est rempli jusqu'aux deux tiers environ de la solution de SO_4H_2 de concentration connue. La cathode de Pt platiné est une lame rectangulaire de 180 mm^2 de surface. Elle plonge entièrement dans l'électrolyte et se trouve légèrement au-dessus du tube par lequel arrive du compartiment N le courant d'hydrogène (voir schéma II). La lame de Pt platiné N qui sert d'électrode de référence ne plonge qu'à moitié dans l'électrolyte quand

le courant d'hydrogène passe. Le compartiment N est fermé par un bouchon de caoutchouc étanche sur lequel sont montés le tube d'électrode et le tube d'arrivée de l'hydrogène électrolytique. Le bouchon qui ferme le compartiment C permet au gaz de s'échapper par une ouverture latérale. Un fil de Pt sert d'anode.

Le montage réalisé, on envoie le courant d'hydrogène à raison d'une bulle par seconde environ. On mesure la d. d. p. entre N et C. Elle diminue au début. Au bout de cinq à dix minutes elle prend une valeur minimum constante. A partir de ce moment le système C-N se trouve entièrement plongé dans une atmosphère d'hydrogène. On fait alors passer un courant d'électrolyse entre C et A. On note son intensité.

Un potentiel déterminé s'établit entre N et C que nous mesurons par la méthode indiquée. Variions l'intensité polarisante et notons la nouvelle d. d. p. correspondante, et ainsi de suite. On obtient la valeur de la surtension en retranchant le potentiel de l'électrode à hydrogène de la valeur mesurée. On établit ainsi la courbe surtension — densité de courant pour une concentration donnée.

Remplaçons ensuite la solution par une solution de concentration différente et recommençons les mêmes mesures. Nous obtenons une nouvelle courbe.

Nous avons fait de telles séries de mesures pour des concentrations variant entre 0,02 N et 4 N. Les résultats sont donnés dans les tableaux : I à XIV.

Tableau I. — Concentration : 0,02 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.179
0.500	0.232
1.055	0.311
1.55	0.395

Tableau II. — Concentration : 0,1 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.083
2.415	0.137
6.440	0.242
8.05	0.287
8.855	0.305
10.465	0.347
11.270	0.365

Tableau III. — Concentration : 0,2 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.058
4.025	0.118
8.05	0.178
11,27	0,226
12.075	0.238
12.88	0.250
14.48	0.274
16.1	0.298

Tableau IV. — Concentration : 0,3 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.036
4.025	0.096
8.05	0.135
12.075	0.174
16.1	0.213
20.125	0.252

Tableau V. — Concentration : 0,4 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.032
4.025	0.071
8.05	0.101
12.075	0.134
16.1	0.164
20.125	0.197
24.15	0.227
28.175	0.260

Tableau VI. — Concentration : 0,5 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.023
8.05	0.083
12.075	0.110
16.1	0.131
20.125	0.155

24.15	0.179
28.175	0.203
32.2	0.227
36.225	0.251
40.25	0.272

Tableau VII. — Concentration : 0,6 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.018
8.05	0.069
12.075	0.090
16.1	0.111
20.125	0.132
24.15	0.153
28.175	0.174
32.2	0.195
36.225	0.216
40.25	0.237

Tableau VIII. — Concentration : 0,7 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.014
8.05	0.060
12.075	0.080
16.1	0.098
20.125	0.116
24.150	0.134
28.175	0.152

32.2	0.170
36.225	0.188
40.25	0.206

Tableau IX. — Concentration : 0,8 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.011
8.05	0.053
12.075	0.070
16.1	0.084
20.125	0.097
24.150	0.116
28.175	0.133
32.2	0.147
36.225	0.168
40.25	0.179
44.275	0.195

Tableau X. — Concentration : 1 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	0.005
8.05	0.041
16.1	0.068
20.125	0.080
24.150	0.092
28.175	0.107
32.2	0.122
36.225	0.137

40.25	0.152
44.275	0.167
48.3	0.183
52.325	0.197

Tableau XI. — Concentration : 1,4 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i>
0.000	— 0,004
8.05	0.032
16.1	0.053
20.125	0.064
24.150	0.074
28.175	0.084
32.2	0.095
36.225	0.104
40.25	0.116
44.275	0.126
48.3	0.137
52.325	0.147
56.35	0.158

Tableau XII. — Concentration : 1,6 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i>
0.000	— 0.011
8.05	0.025
16.1	0.043
24.150	0.064
32.2	0.082

Tableau XIII. — Concentration : 2 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	— 0.016
8.05	0.025
16.1	0.035
24.150	0.050
32.2	0.065
40.25	0.080

Tableau XIV. — Concentration : 4 N

<i>Densité de courant</i> (milliamp./cm ²)	<i>Surtension</i> (volts)
0.000	— 0.037
8.05	— 0.004
16.10	0.008
24.150	0.020
32.2	0.032
40.25	0.044

Dans la fig. 1 toutes les courbes obtenues sont rassemblées.

Les résultats obtenus permettent d'établir également la variation de la surtension avec la concentration initiale. Une courbe s'obtient en portant en abscisse les concentrations et en ordonnée les surtensions correspondantes pour une densité de courant déterminée. La fig. 2 contient toutes ces courbes.

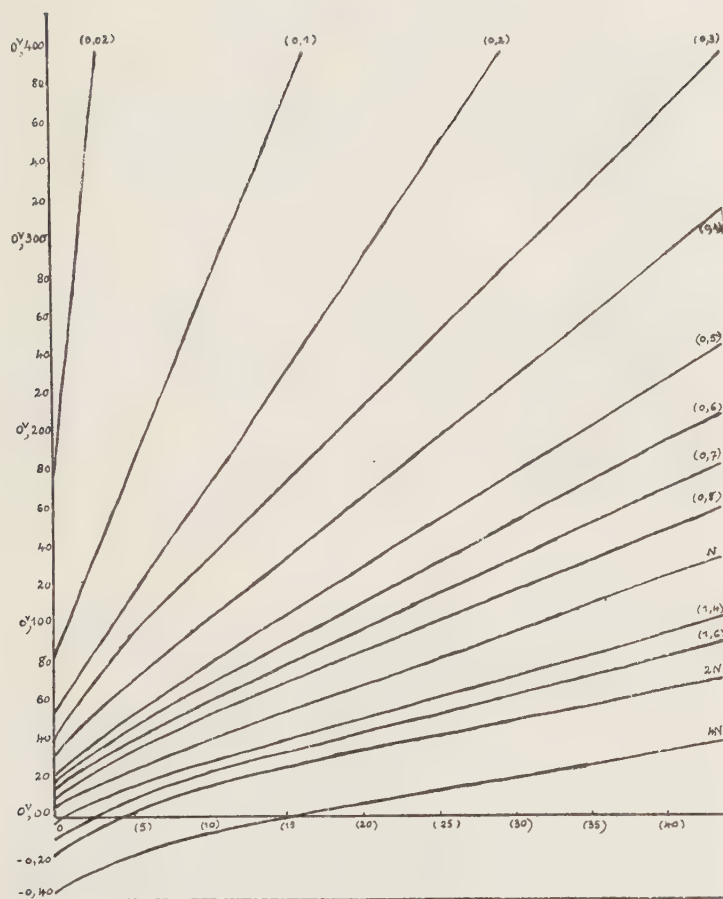


FIG. 1

Surtension (μ) en fonction de la densité de courant.
 Electrode : Pt platiné (cathode), tempér. : 26°.
 Electrolyte : SO_4H_2 de différentes concentrations (0,02 N à 4 N).

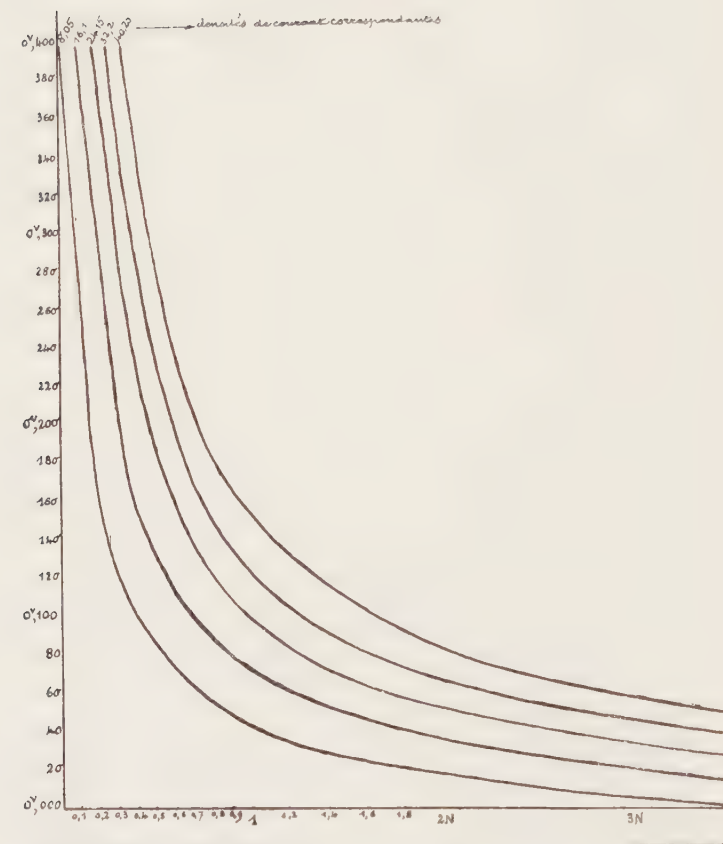


FIG. 2

Surtension (σ) de l'hydrogène en fonction de la concentration de l'électrolyte (SO_4H_2).

Température : 26° . — Cathode : Pt platné.

(Chaque courbe correspond à une densité de courant déterminée).

Interprétation des résultats

L'allure des courbes surtension-concentration s'approche fortement d'une hyperbole isocèle dont on peut écrire l'équation générale, rapportée à ses asymptotes comme axes de coordonnées :

$$2xy = a^2$$

Seules les parties moyennes des courbes peuvent être considérées comme exactes. Pour les concentrations très fortes et très faibles, les conditions de mesure ne permettent pas de rester dans les limites d'erreur indiquées.

Soit μ_H la surtension en volts, C_i la concentration de SO^4H^2 en normalités. Nous posons :

$$2\mu_H C_i = a^2 \quad (7)$$

Nous disons que la surtension de l'hydrogène sur le Pt platiné est inversement proportionnelle à la concentration initiale de l'électrolyte (SO^4H^2) dans des limites de concentration assez larges (0,3 N à 2 N).

La constante a^2 ne dépend que de la densité de courant pour une température donnée. Nos résultats expérimentaux montrent que la surtension sur une cathode de Pt platiné varie en première approximation, et pour une concentration initiale constante, linéairement avec la densité de courant dans des limites assez grandes de celles-ci. On peut donc poser (en admettant que μ_H est en première approximation nul quand la d. de courant est nulle).

$$a^2 = md \quad (8)$$

où m est une constante et d la densité de courant. En combinant (1) et (2) on a

$$2\mu_H C_i = md \quad (9)$$

Voici les valeurs de la constante a^2 de l'équation (7) et de la constante m de l'équation (8) calculées à partir de nos résultats expérimentaux :

Calcul de a^2 :

Série 1. D. de courant : 16,1 milliamp./cm².

valeur minimum : $a^2 = 0,128$

valeur maximum : $a^2 = 0,140$

valeur moyenne entre toutes les mesures :

$$a^2 = 0,134$$

Série 2. D. de courant : 24,15 milliamp./cm².

valeur minimum : $a^2 = 0,180$

valeur maximum : $a^2 = 0,200$

valeur moyenne entre toutes les mesures :

$$a^2 = 0,188$$

Série 3. D. de courant : 32,20 milliamp./cm²

valeur minimum : $a^2 = 0,238$

valeur maximum : $a^2 = 0,240$

valeur moyenne entre toutes les mesures :

$$a^2 = 0,240$$

Série 4. D. de courant : 40,25 milliamp./cm²

valeur minimum : $a^2 = 0,280$

valeur maximum : $a^2 = 0,336$

valeur moyenne entre toutes les mesures :

$$a^2 = 0,300$$

Calcul de m :

D'après (7) on a

		$\frac{a^2}{d} = m$		
		a^2	d	m
Série 1	valeur min. . .	0,128	16,1	0,00794
	valeur max. . .	0,140		0,00870
Série 2	valeur min. . .	0,180	24,15	0,00745
	valeur max. . .	0,200		0,00830
Série 3		0,240	31,2	0,00745
Série 4		0,300	40,25	0,00745

valeur moyenne de m : 0,0076

En remplaçant m par sa valeur dans l'équation (9) nous obtenons :

$$2 \mu_{\text{H}} C_i = 0,0076 d$$

ou encore $\mu_{\text{H}} C_i = 0,0038 d$

C'est la relation que nos mesures nous permettent de tirer de l'expérience sans faire intervenir aucune considération théorique. L'approximation de cette formule n'est pas très grande. Elle ne tient pas compte de l'allure des courbes surtension-densité de courant à des valeurs très faibles de la densité de courant. En comparant nos résultats à l'équation (6) (voir page 16) que nous avons établie théoriquement, nous allons montrer qu'elle interprète de façon beaucoup plus précise la réalité. Elle explique entièrement le phénomène observé.

Calcul de vérification de l'équation :

$$1 + \mu_H + \frac{\mu_H^2}{2} = \alpha + \frac{k_1 d}{C_1} \quad (6)$$

1° Calcul de α et de β de l'équation :

$$1 + \mu_H + \frac{\mu_H^2}{2} = \alpha + \beta d \quad (5)$$

Série 1 : Concentration initiale : 0.02 N

<u>μ_H</u>	<u>d</u>	<u>α</u>	<u>β</u>
0.179	0	1.195	
0.232	0.5	}	0.2
0.311	1.05		
0.395	1.55		
		1.159	
		1.133	0.226

Série 2 : Concentration initiale : 0.1 N

0.083	0	1.086	
0.137	2.415	}	0.0342
0.185	4.025		
0.242	6.44	}	0.0354
0.287	8.05		
0.368	11.27		
		1.064	
		1.043	
		1.058	0.0335

Série 3 : Concentration initiale : 0.2 N

0.058	0	1.06	
0.118	4.025	}	0.017
0.178	8.05		
0.226	11.22		
		1.056	
		1.047	0.018

Série 4 : Concentration initiale : 0.3 N

μ_H	d	α	β
0.040	0	1.04	
0.135	8.05	1.054	0.0112
0.174	12.075		
0.213	16.1	1.023	0.0119
0.227	24.15		

Série 5 : Concentration initiale : 0.4 N

0.032	0	1.033	
0.101	8.05	1.035	0.0088
0.164	16.1		
0.227	24.15	1.023	0.0094

Série 6 : Concentration initiale : 0.5 N

0.028	0	1.023	
0.083	8.05	1.019	0.0081
0.110	12.075		
0.131	16.1	1.032	0.0068
0.155	20.125		
0.203	28.175	1.018	0.0070
0.251	36.225		

Série 7 : Concentration initiale : 0.6 N

0.018	0	1.018	
0.069	8.05	1.025	0.0057
0.111	16.1		
0.195	32.2	1.020	0.0060

Série 8 : Concentration initiale : 0.7 N

μ_H	d	α	β
0.014	0	1.014	
0.060	8.05	}	0.0052
0.080	12.075		
0.098	16.1	}	0.0050
0.134	24.15		
0.206	40.25		

Série 9 : Concentration initiale : 0.8 N

0.011	0	1.011	
0.053	8.05	}	0.0042
0.084	16.1		
0.142	32.2	1.024	0.0040

Série 10 : Concentration initiale : N

0.005	0	1.005	•
0.041	8.05	}	0.0025
0.068	16.1		
0.092	24.15	}	0.0038
0.122	32.2		
0.152	40.25		

Série 11 : Concentration initiale : 2 N

—0.016	0	0.984	
0.020	8.05	}	0.002
0.035	16.1		
0.050	24.15	}	0.002
0.080	40.25		

Valeur moyenne de α : $\alpha \sim 1$

α semble diminuer avec la concentration. Le calcul d'erreur montrera cependant que α peut être considéré comme constant et sensiblement égal à 1.

2° Calcul de k_1 de l'équation :

$$\beta = \frac{k_1}{C_1} \quad (4)$$

β (moyenne)	C_i	k_1
0.0344	0.1 N	0.00344
0.0175	0.2 N	0.00350
0.0116	0.3 N	0.00348
0.0091	0.4 N	0.00364
0.0073	0.5 N	0.00365
0.00585	0.6 N	0.00361
0.0051	0.7 N	0.00357
0.0042	0.8 N	0.00336
0.0036	N	0.00360
0.002	2 N	0.0040

valeur moyenne de k_1 : 0.0035.

(Quand on tient compte des concentrations extrêmes 0.02 N et 4 N, la moyenne de k_1 est légèrement plus forte ; ceci explique la valeur de 0.0038 que nous avons tirée de l'interprétation directe des mesures.) Conclusion : Pour le Pt platiné, l'expérience vérifie la relation générale :

$$\mu_H + \frac{\mu_H^2}{2} = \frac{0,0035 d}{C_1}$$

pour des concentrations de SO_4H_2 de 0.02 N à 2 N et dans des limites étendues de la densité de courant. Il nous a semblé utile néanmoins d'examiner la grandeur des erreurs possibles sur α et β et de voir si l'écart de leurs valeurs s'explique avec les erreurs expérimentales commises sur d et μ .

Erreurs commises sur α et β .

En appliquant l'équation

$$\mu_H = \text{Log}_e (\alpha + \beta d) \quad (5')$$

(voir page 16) à nos mesures avec une cathode de Pt platiné, nous avons en première approximation :

$$\alpha \sim 1$$

$$\beta d < 1$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\mu_H = \text{Log}_e (\alpha + \beta d) \sim \text{Log}_e (1 + \beta d) = \beta d - \frac{(\beta d)^2}{2} + \frac{(\beta d)^3}{3} - \frac{(\beta d)^4}{4} + \dots$$

Et en négligeant les termes supérieurs à $\frac{(\beta d)^2}{2}$ nous avons pour le calcul d'erreur :

$$\mu_H = \beta d - \frac{(\beta d)^2}{2} = \beta d \left(1 - \frac{\beta d}{2} \right)$$

En prenant les dérivés logarithmiques, nous obtenons :
(nous passons directement aux quantités finies.)

$$\frac{\Delta \mu_H}{\mu_H} = \frac{\Delta \beta}{\beta} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta \left(1 - \frac{\beta d}{2} \right)}{1 - \frac{\beta d}{2}} = \frac{\Delta \beta}{\beta} + \frac{\Delta d}{d} - \frac{d \Delta \beta}{2 - \beta d} - \frac{\beta \Delta d}{2 - \beta d}$$

$$\frac{\Delta \mu_H}{\mu_H} = \frac{2 - 2\beta d}{2 - \beta d} \left(\frac{\Delta \beta}{\beta} + \frac{\Delta d}{d} \right)$$

D'où nous tirons enfin :

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} = \frac{\Delta \mu_H}{\mu_H} \left(\frac{2 - \beta d}{2 - 2\beta d} \right) - \frac{\Delta d}{d} \quad (10)$$

Connaissant alors l'erreur commise sur β , nous calculons celle commise sur α de la façon suivante. En différenciant la relation

$$\mu_H = \text{Log}_e (\alpha + \beta d) \quad (5')$$

nous obtenons

$$\frac{\delta \mu_H}{\delta (\alpha + \beta d)} = \frac{\delta \text{Log}_e (\alpha + \beta d)}{\delta (\alpha + \beta d)} = \frac{1}{\alpha + \beta d}$$

et en passant aux quantités finies nous avons:

$$\Delta \mu_H = \frac{\Delta (\alpha + \beta d)}{\alpha + \beta d} = \frac{\Delta \alpha + \beta \Delta d + d \Delta \beta}{\alpha + \beta d}$$

D'où nous tirons enfin:

$$\Delta \alpha = \Delta \mu_H (\alpha + \beta d) - \beta \Delta d - d \Delta \beta \quad (11)$$

Erreurs commises sur α et β .

Conc. initiale	d	μ_H	$\Delta \beta$	$\Delta \alpha$	α minimum
0.02 N	1.05	0.311	0.1	-0.193	0.966
	1.55	0.395	0.075	-0.155	
0.1 N	8.05	0.287	0.0014	-0.022	1.021
0.2 N	11.22	0.226	0.0004	-0.008	1.039
2 N	8.05	0.020	0.0004	+0.002	α maximum
					1.006
	40.25	0.080	0.0001	0	α min. - α max.
					1.003

Nous voyons donc que la valeur minimum de α atteint toujours des valeurs très rapprochées de 1 même pour

les concentrations extrêmes. Le calcul d'erreur montre bien que α est constant et égal à 1. La variation apparente de α avec la concentration est par conséquent due aux erreurs d'expérience. Notre hypothèse se trouve parfaitement confirmée.

CONCLUSIONS :

L'équation générale que nous avons établie dans le chapitre III se trouve par conséquent entièrement vérifiée par l'expérience dans le cas d'une cathode de Pt platiné. Elle représente très parfaitement les résultats expérimentaux en expliquant même les variations de la surtension avec de faibles densités de courant. Il en résulte que les hypothèses faites au cours de l'établissement de notre équation sont parfaitement justifiées. Elles peuvent se résumer de la façon suivante :

1° La formule de van t'Hoff exprimant le travail électrochimique qui s'accomplit à l'électrode, est applicable non seulement au cas où aucun courant ne passe de l'électrode à la solution ou inversement, mais au cas où ce courant existe, la densité de courant atteignant et dépassant même 36,25 milliamp./cm². Cela justifie et démontre expérimentalement l'hypothèse que l'équilibre dans les transformations électrochimiques s'établit instantanément. Le calcul des f. é. m. est donc valable même lorsque le courant circule dans une cellule électrolytique.

2° La concentration de l'hydrogène moléculaire sur l'électrode reste constante pourvu que la pression de H² reste la même au-dessus de l'électrode.

3° Lorsque le courant passe, l'équilibre isothermique des ions et des molécules reste inaltéré. Ceci est une conséquence directe de l'hypothèse que l'équilibre électrochimique



se réalise instantanément.

4° L'hypothèse de l'annihilation progressive, avec la densité de courant, de la concentration des ions H^+ dans les couches voisines de la cathode est pleinement justifiée.

CHAPITRE VII

MESURES DE LA SURTENSION SUR UNE ÉLECTRODE DE PLATINE POLI

En vue de vérifier notre conception de la surtension, nous avons choisi, en second lieu, une cathode de Pt poli, constituée par une lame de 200 mm² de surface.

Nous avons commencé à opérer comme pour le Pt platiné et nous avons fait l'observation suivante:

Le potentiel du système Pt poli — électrode à hydrogène varie dès qu'on le soumet au courant d'hydrogène et *augmente* jusqu'à une valeur fixe. L'équilibre s'établit plus lentement que pour le Pt platiné et la valeur obtenue n'est pas la même dans deux mesures successives. Nous avons pu montrer que cet inconvénient est dû aux impuretés de la surface. Lavons, en effet, la cathode successivement à l'acide nitrique, à l'alcool et à l'eau distillée; puis chauffons-là au rouge; la valeur finale obtenue au bout d'un quart d'heure environ est sensiblement la même d'une expérience à une autre.

Ceci établi, nous avons commencé nos séries de mesures comme pour le Pt platiné (en fonction de la densité de courant). Mais en répétant une même série de mesures, nous constatons que les valeurs obtenues sont d'autant plus fortes que le courant de polarisation a

passé plus longtemps. Ceci est vrai pour n'importe quelle densité de courant.

a) Influence du temps.

En premier lieu, nous avons donc essayé de mesurer la variation de la surtension avec le temps. Pour cela, nous faisons passer un courant de 10 milliampères/cm² de densité dans une solution de SO⁴H² 2N, en utilisant une cathode lavée et chauffée au rouge comme nous l'avons indiqué. Nous prenons le potentiel de la cathode

TABLEAU XV

Electrode : Pt poli Electrolyte : SO⁴H² 2N

Densité de courant : 10 milliamp./cm².

temps	surtension		
	1 ^{re} série	2 ^e série	3 ^e série
0	0.128	0.098	0.116
5	0.158	0.152	0.164
10	0.175	0.167	0.185
15	0.182	0.179	0.189
20	0.188	0.188	0.194
30	0.206	0.218	0.207
35	0.215		
40	0.221	0.239	0.227
45	0.227	0.254	
50	0.233	0.266	0.245
60	0.239		0.254
75	0.251		
90	0.260		
105	0.266		
120	0.272		
155	0.284		

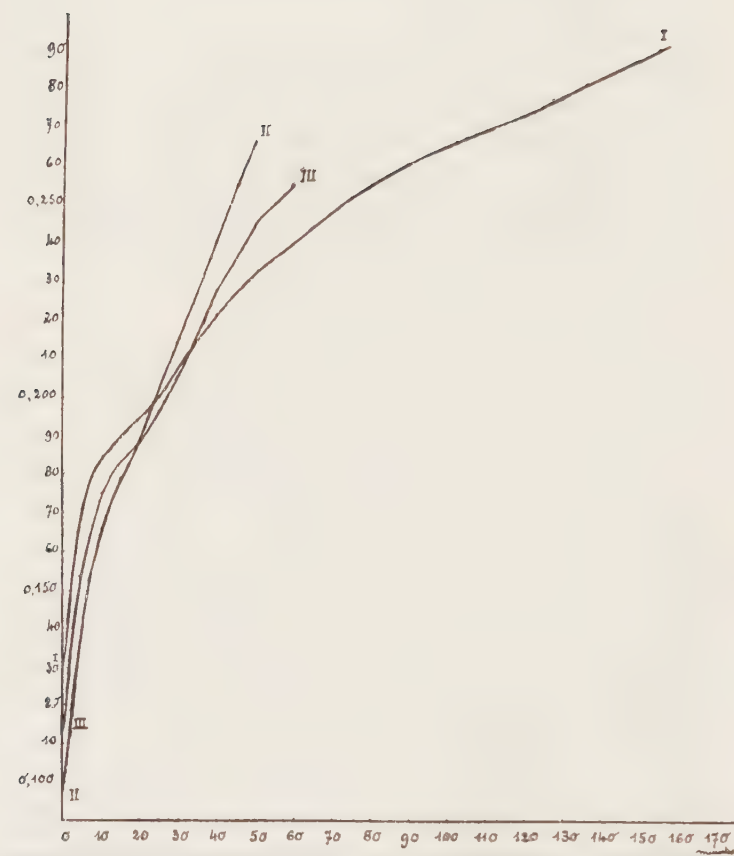


FIG. 3.

Variation de la surtension en fonction du temps
sur une cathode de Pt poli.

Densité de courant : 10 milliamp./cm².

après des temps déterminés. Nous avons fait la même série d'expériences pendant trois jours consécutifs. Les résultats sont groupés dans le tableau xv. Les trois séries diffèrent sensiblement. Il est impossible d'énoncer une relation précise. La variation de la surtension avec le temps est représentée graphiquement dans la fig. 3. La courbe I correspond à la première série de mesure (premier jour), la courbe II à la deuxième (deuxième jour), la courbe III à la troisième (troisième jour). (Nous donnerons plus loin un tableau de comparaison des valeurs obtenues par différents auteurs qui montre que tous les résultats sont divergents.)

b) Influence de la densité de courant et de la concentration initiale.

En vue d'obtenir, au moins approximativement, le sens de la variation avec la d. de courant, nous avons opéré de la façon suivante:

1) Lavons d'abord la cathode comme indiqué et chauffons-là au rouge.

2) Prenons le potentiel fixe de la cathode avant le passage du courant, comme indiqué.

3) Faisons passer un courant polarisant, notons son intensité et prenons le potentiel correspondant de la cathode *immédiatement* après la fermeture du circuit polarisant.

4) Ressortons la cathode après la mesure et chauffons-la à nouveau au rouge.

5) Re commençons (2) et ensuite (3) avec une nouvelle intensité de courant, et ainsi de suite. Nous avons fait des mesures avec des solutions 2N, N, 0,6N et 0,3N. Nous avons répété la série de mesures avec la conc. 2 N pen-

dant trois jours successifs. Le tableau xvi montre que les trois séries diffèrent sensiblement. De même pour deux séries dans le cas de la solution N (Tableau xvii). Pour les solutions 0,6 N et 0,3 N, nous n'en avons fait plus qu'une, sachant que d'autres donneraient fort probablement aussi des résultats différents Tableaux xviii et xix). La fig. 4 représente graphiquement les résultats obtenus.

TABLEAU XVI

Electrode : Pt poli		Electrolyte : SO_4H_2 2N	
<i>d. de courant</i>		surtension (1)	
(milliamp./cm ²)	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour
	au temps 0	au temps 0	au temps 0
10	0.128	0.134	
20	0.143	0.149	
30	0.155	0.164	
40	0.170	0.179	0.158
50	0.182	0.194	0.170
60	0.197	0.209	
70	0.212		0.188
90			0.212

TABLEAU XVII

Electrode : Pt poli		Electrolyte : SO_4H_2 N	
<i>d. de courant</i>		surtension	
(milliamp cm ²)	1 ^{er} jour	2 ^e jour	
	au temps 0	au temps 0	
30	0.165	0.174	
50	0.201	0.210	
80	0.240	0.252	
105	0.276	0.282	

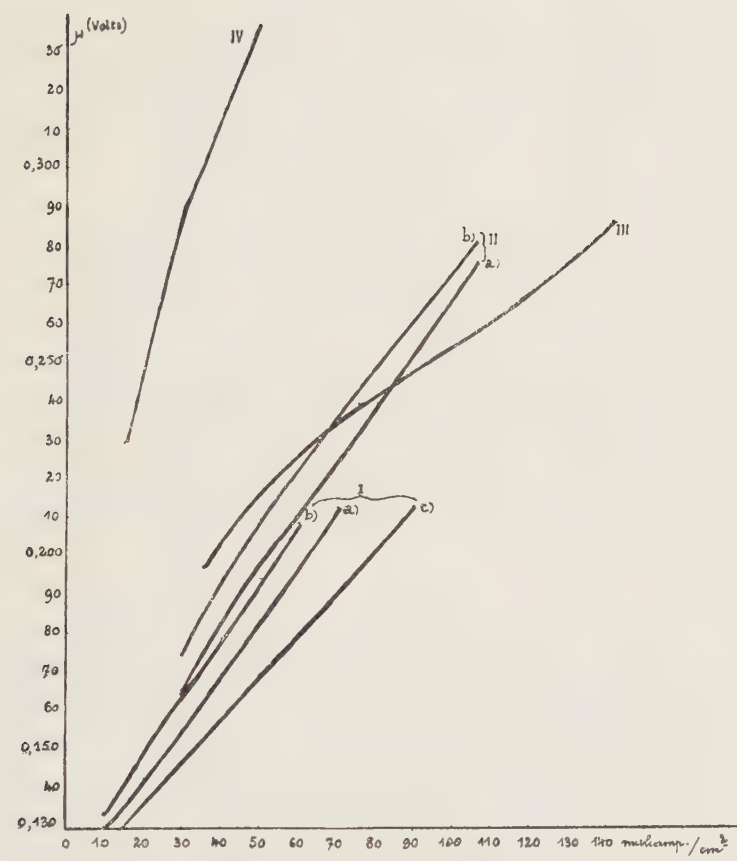


FIG. 4

**Surtension en fonction de la densité de courant
sur une cathode de Pt poli**

Courbes I : Concentration : 2 N (3 séries d'expériences).

Courbes II : Concentration : N (2 séries d'expériences).

Courbe III : Concentration : 0,6 N (1 série d'expériences).

Courbe IV : Concentration : 0,3 N (1 série d'expériences).

TABLEAU XVIII

Electrode : Pt poli	Electrolyte : 0,6 N
d. de courant	surtension
35	0.198
75	0.240
120	0.270
140	0.288

TABLEAU XIX

Electrode : Pt poli	Electrolyte : 0,3 N
d. de courant	surtension
15	0.231
30	0.291
40	0.315
50	0.336
70	0.453

La seule conclusion à tirer des mesures et des courbes est que la surtension semble varier de façon sensiblement linéaire avec la densité de courant dans chaque série, et ceci dans des limites assez grandes.

L'incertitude des mesures nous interdit d'étudier quantitativement comment la surtension varie avec la concentration. Les tableaux montrent néanmoins que la surtension augmente fortement avec la dilution.

CHAPITRE VIII

MESURES DE LA SURTENSION SUR UNE ÉLECTRODE DE PLOMB

Si nous avons choisi une cathode de Pb, c'était pour étudier un métal sur lequel la surtension est élevée. Pour avoir une surface uniforme, nous avons couvert la cathode d'une couche de Pb électrolytique (par électrolyse d'une solution de nitrate de Pb).

a) Modification de l'appareil de mesure.

On remplace le microampèremètre M_1 par le milliampèremètre M (voir ci-dessus p. 24) et on règle le courant plaque de façon à avoir une intensité de 10 milliampères (100 div.). Quand l'inverseur I est dans la position 1, 21,5 divisions de différence correspondent alors à 1 v. 0183. (Voir l'étalonnage de l'appareil p. 26). Donc une division correspond à 0,047₃ volt.

Approximation des mesures.

La lecture se fait à une demi-division près, c'est-à-dire à $\pm 0,024$. Les erreurs relatives sont importantes. Pour une surtension μ de l'ordre de 0,6 par ex., on a :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{0,024}{0,6} = 0,04$$

Mais la surtension du Pb varie sensiblement d'une expérience à une autre, dans des conditions apparemment identiques. L'ordre de grandeur de cette variation est plus de cinq fois plus grand que celui de l'erreur qui pourrait être commise par suite de l'imperfection de l'appareil. L'approximation est donc suffisante.

Solutions utilisées : Nous prenons des solutions de SO_4H_2 diluées (inférieures ou égales à 0,7N) pour éviter la réaction du Pb sur l'acide.

b) Influence du temps.

Comme pour le Pt poli, on mesure d'abord la variation en fonction du temps ; trois séries successives pendant trois jours donnent (Tableau XX) des valeurs sensiblement différentes. Les résultats sont représentés graphiquement dans la fig. 5.

TABLEAU XX

Electrode : Pb Electrolyte : SO_4H_2 0,5 N
D. de courant : 20 milliamp./cm².

temps (min.)	surtension		
	1 ^{re} série	2 ^e série	3 ^e série
0	0.495	0.405	0.425
10	0.585	0.425	
30	0.63	0.45	0.495
50	0.585	0.50	
60	0.605	0.45	0.52
80	0.65		
90			0.61
100	0.61	0.495	

120	0.65		0.65
140	0.675	0.52	
150			0.695
160	0.675		
180	0.63	0.54	0.72

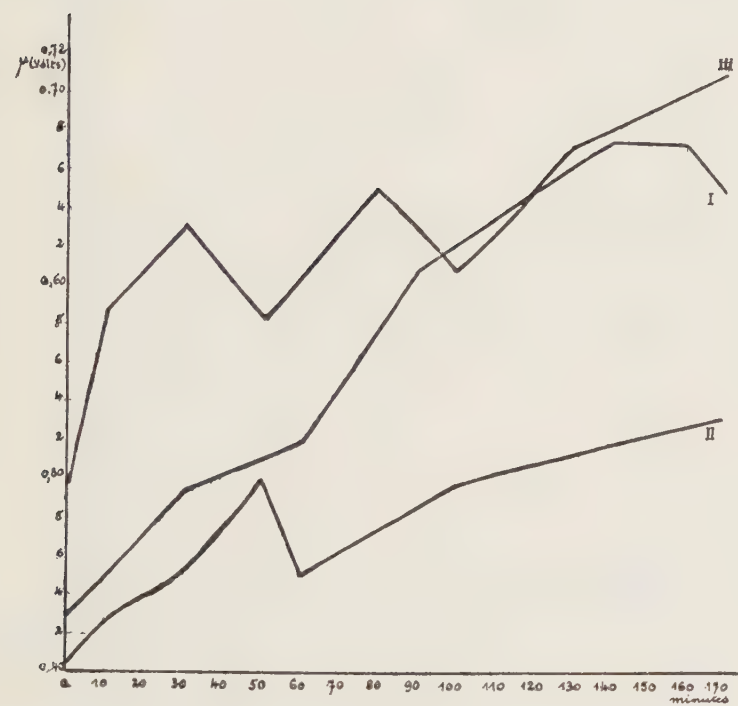


FIG. 5

Surtension en fonction du temps.

Cathode : Pb. — Electrolyte : SO_4H^2 0,5 N. — Densité de courant : 20 milliamp./ cm^2 . — I : Première série de mesures. — II. Deuxième série de mesures. — III. Troisième série de mesures.

c) Influence de la densité de courant et de la concentration initiale.

On opère de la même façon que pour le Pt poli (exception faite, bien entendu, du lavage et du chauffage préalables). Prenons des solutions 0,3 N, 0,5 N et 0,7 N. Les résultats de plusieurs séries successives pour chaque concentration sont sensiblement différents. (Tableaux XXI, XXII et XXIII). La fig. 6 représente graphiquement les résultats obtenus.

TABLEAU XXI

Electrode : Pb	Electrolyte : 0.3 N	
<i>d. de courant</i> (milliamp./cm ²)	1 ^{er} jour au temps 0	2 ^e jour au temps 0
	Surtension	
20	0.63	0.59
50	0.72	0.65
80	0.81	0.71
100	0.89	0.74
150	1.20	0.81

TABLEAU XXII

Electrode : Pb	Electrolyse : 0.5 N		
<i>d. de courant</i>	1 ^{er} jour au temps 0	2 ^e jour au temps 0	3 ^e jour au temps 0
		surtension	
20	0.47	0.405	0.49
40	0.515	0.45	0.53
60	0.56	0.49	0.55
100	0.63	0.555	0.62
200	0.78	0.69	

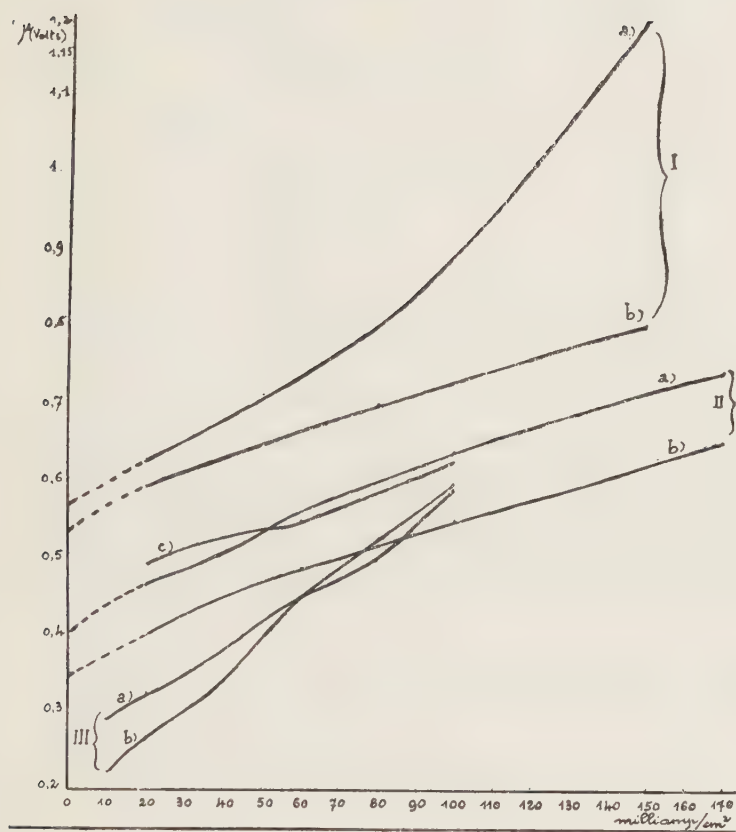


FIG. 6

**Surtension en fonction de la densité de courant
sur une cathode de Pb.**

- I (a, b) : Concentration ; 0,3 N.
 II. (a, b, c) : Concentration ; 0,5 N.
 III (a, b) : Concentration ; 0,7 N.

TABLEAU XXIII

Electrode : Pb.	Electrolyte : 0.7 N	
	1 ^{er} jour	2 ^e jour
	au temps 0	au temps 0
	surtension	
10	0.285	0.22
20	0.325	0.27
40	0.375	0.34
60	0.445	0.45
80	0.50	0.53
100	0.59	0.61

Toutefois les mesures et la courbe permettent la conclusion : La surtension semble varier de façon sensiblement linéaire en fonction de la densité de courant, dans des limites relativement grandes de celle-ci, et elle est d'autant plus forte que la solution est plus diluée.

CHAPITRE IX

CONCLUSIONS

L'influence de la nature du métal est difficile à déterminer. Quand on compare les mesures de différents auteurs on constate que les valeurs sont très différentes pour un même métal. Ceci tient non seulement aux différences entre les méthodes de mesure, mais aussi aux conditions d'électrolyse. L'état de la surface intervient également. De plus elle est modifiée au cours même de l'électrolyse. L'influence du temps est mal déterminée. Seul le Pt platiné est susceptible de donner des résultats quantitatifs.

A titre de comparaison nous donnerons plus loin des tableaux de valeurs obtenues pour différents métaux par les chercheurs (Chapitre XI).

Les conclusions essentielles que nous pouvons tirer de nos expériences sont, répétons-le, les suivantes :

1° La surtension est une fonction presque linéaire (fonction logarithmique très atténuée) de la densité de courant, au moins pour le Pt platiné; elle ne varie pas, comme on a cru le montrer jusqu'ici, simplement avec le log de la densité de courant. (Formule de Tafel) (Voir p. 69).

2° Dans le cas du Pt platiné la surtension est inver-

sement proportionnelle à la concentration initiale de l'électrolyte pour une densité de courant donnée.

3° Ces deux faits se justifient parfaitement et de façon quantitative par notre hypothèse : La concentration en ions H^+ aux alentours de la cathode diminue avec la densité de courant. Elle est inversement proportionnelle à la densité de courant et proportionnelle à la concentration initiale de l'électrolyse. La formule de van t'Hoff reste applicable quand le courant passe dans l'électrode. L'équilibre électrochimique



est toujours instantanément réalisé.

Nous nous limiterons à ces faits essentiels, car l'étude approfondie des autres facteurs qui déterminent la surtension dépasse le cadre de ce travail.

Pourtant nous suggérerons dans la quatrième partie qu'ils peuvent, qualitativement du moins, s'expliquer par notre hypothèse.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE X

LES THÉORIES DE LA SURTENSION DE L'HYDROGÈNE. — CRITIQUE

Nous donnerons, dans ce qui suit, un exposé succinct des principales théories que les auteurs ont proposées jusqu'à ce jour pour expliquer les phénomènes de surtension électrolytique ; après chaque théorie nous formulerons nos réserves. Pour l'énoncé des différentes conceptions nous nous sommes reporté à l'ouvrage de Glasstone (11). Néanmoins, pour les théories les plus importantes et les plus récentes nous avons eu recours aux textes originaux des auteurs. Il en sera de même pour toutes les remarques importantes relatives à une théorie quelconque de la surtension.

a) La théorie de Tafel

Voici l'hypothèse de Tafel (32) pour expliquer *la surtension à densité de courant définie* : Tafel admet une accumulation de l'hydrogène atomique à la cathode. Le

dégagement de l'hydrogène gazeux est un processus qui demande un temps mesurable. Il n'y a pas de raison pour que la décharge des ions ne se fasse pas instantanément. L'hydrogène s'accumulera donc sous forme atomique à la surface de séparation cathodique. Il en résulte la surtension qui sera fonction de la concentration de l'hydrogène accumulé.

A l'état stationnaire de l'électrolyse l'augmentation de la concentration de l'hydrogène par décharge des ions est égale à la diminution par transformation en hydrogène gazeux à la pression atmosphérique. La concentration d'hydrogène par décharge est fonction de l'intensité du courant. Pour évaluer la valeur de la diminution due au dégagement qui se produit, Tafel applique la formule des vitesses de réaction au processus :



En l'admettant irréversible il écrit :

$$-\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k c_{\text{H}}^n \quad (1)$$

où $n = 2$ (accumulation d' H_2 atomique). Or, l'augmentation d'hydrogène par décharge des ions serait $k \cdot d$ (d étant la densité de courant). D'où :

$$k \cdot d = K \cdot c_{\text{H}}^n \quad (2)$$

$$c_{\text{H}} = K' \sqrt[n]{d} \quad (2')$$

K - k - K' sont des constantes. (Tafel réunit toutes les constantes en une seule.)

La formule de Nernst donne le potentiel d'électrode :

$$\mu = RT \operatorname{Log}_e \frac{c_H}{C_H} \quad (3)$$

C_H est pratiquement constant. En combinant (2') et (3) et en comprenant dans la constante a tous les termes indépendants de d on a pour une température déterminée :

$$\text{Equation de Tafel } \mu = a + b \log d$$

Tafel admet que l'état de la surface (polie ou rugueuse) n'intervient pas sensiblement dans le phénomène de la surtension. La seule exception serait le Pt platiné. Il conclut que les surfaces cathodiques exercent une action catalytique sur le processus de formation du gaz hydrogène.

La surtension « *minimum* » s'expliquerait de la façon suivante : avant le dégagement des bulles il n'y aurait qu'un faible courant résiduel ou courant de diffusion. Les processus de diffusion du gaz dans l'électrode et dans l'électrolyte seraient les seules causes d'une faible disparition de l'hydrogène libéré. Dès que le dégagement des bulles a commencé, des courants importants traversent la cathode sans qu'il y ait une accumulation importante du corps actif. En effet, le potentiel cathodique ne monterait plus beaucoup au delà du point d'inflexion. Il en résulterait qu'à partir de ce moment la formation des bulles gazeuses serait le principal mécanisme compensateur et par conséquent le principal facteur de l'établissement de la surtension.

Or le dégagement des bulles se ferait à une pression déterminée. Cette pression nécessaire au dégagement des bulles dépendrait probablement des tensions interfaciales aux trois surfaces :

- (1) électrode/gaz
- (2) électrode/électrolyte
- (3) électrolyte/gaz

Les tensions (1) et (3) s'opposeraient au dégagement, la tension (2) le favoriserait. Il en résulte que tout facteur qui diminue (1) et (3) abaisse la surtension tandis que ceux qui diminuent (2) l'augmentent.

Discussion

La théorie de Tafel doit être considérée à deux points de vue : le premier concerne la surtension à densité de courant définie, le second l'explication de la surtension « minimum ».

D'abord il est impossible d'admettre que la formation des molécules H_2 demande un temps appréciable. En effet, la réaction



est fortement exothermique. De plus les atomes H se trouvent dans des conditions très favorables à la réaction : on sait que les corps obtenus par électrolyse sont actifs. La recombinaison des atomes H est donc pratiquement instantanée, le phénomène d'inertie ne jouant pas, et il ne peut y avoir accumulation d'atomes. D'ailleurs cette accumulation n'a jamais été montrée dans l'expérience.

Quant à l'explication de Tafel de la surtension dite

« minimum » nous avons déjà attaqué cette notion même ; nous avons montré (Chap. II et IV, p. 18) qu'elle n'avait aucune signification réelle. Elle n'est pas différente de la surtension à densité de courant notable.

D'autre part, il est certain que la surtension varie avec les tensions superficielles. De nombreuses expériences le prouvent. Voir Chap. XI, XII et XIII). Mais ces mêmes expériences montrent combien il est difficile d'établir de façon nette l'influence de ces forces. Rien ne prouve qu'elles déterminent directement le phénomène. Sans vouloir étudier leur rôle dans le cadre de ce travail nous suggérerons dans le Chap. XI une explication de leur influence sur la surtension d'après notre hypothèse de la dilution autour de la cathode. Ici nous nous contentons des remarques suivantes :

1° La surtension « minimum » ne correspond pas, dans l'expérience, à un phénomène distinct de la surtension à densité de courant notable. Il n'y a donc pas lieu de chercher une explication spéciale ;

2° Le rôle des forces superficielles est très difficile à déterminer. Toujours est-il qu'elles n'exercent qu'une influence parmi de nombreuses autres dont dépend la surtension. Une théorie valable doit pouvoir expliquer toutes ces influences, mais non pas tenir compte d'une seule d'entre elles.

b) Théorie de Nernst

Nernst (24) admet l'accumulation de l'hydrogène sous forme moléculaire. (Adsorption par le métal). D'après lui le travail de durée serait le passage de l'hydrogène comprimé à l'hydrogène sous une atmosphère. L'hydro-

gène moléculaire se trouverait à des pressions de l'ordre de 10^{30} atmosphères dans le métal.

De plus il admet non seulement l'adsorption mais la dissolution du gaz dans le métal : la surtension serait faible pour les métaux qui dissolvent l'hydrogène. Car pour que le gaz puisse se dégager il faut une quantité déterminée d'hydrogène par cm^2 de surface d'électrode. Si la cathode dissout l'hydrogène il ne faut qu'une faible tension pour le condenser à la surface. Dans le cas contraire la condensation exigera une forte pression extérieure.

Discussion

Nernst admet que la recombinaison des atomes est instantanée. Mais sa conclusion que l'hydrogène moléculaire se trouverait dissout ou adsorbé à des pressions de l'ordre de 10^{30} atmosphères est fort peu probable. De telles pressions se manifesteraient certainement de façon très nette dans l'expérience. Or rien de semblable n'a jamais été observé. Aussi les chercheurs ont-ils rejeté ou tout au moins modifié l'hypothèse de Nernst.

c) Théorie de Möller

Möller (20) propose la théorie suivante : la solubilité des gaz dans les métaux, ne peut être connue que par voie indirecte. Elle est fonction des forces d'attraction moléculaire, elles-mêmes fonction de la capillarité. Si on la connaît on pourra donc calculer les forces moléculaires entre le métal et l'électrolyte ; l'effet de la couche capillaire sur la d. d. p. cathodique serait le suivant : d'après Helmholtz il y a formation d'une couche double

constituant un condensateur. Le métal cathodique jouera le rôle de l'armature négative, tandis que les ions positifs à charge libre (non compensés par des ions négatifs correspondants) constitueront l'armature positive. D'après Helmholtz l'épaisseur du condensateur serait de 10^{-7} cm. L'hydrogène déchargé est accumulé en couche de 10^{-7} cm. d'épaisseur sur l'électrode, avant qu'il y ait formation de bulles. Le champ électrique résulte de la charge négative de la cathode et des ions positifs à charges libres dans la couche. Ce champ a tendance à maintenir la couche contre l'électrode et à l'aplatir à la surface de l'électrode. Les constituants de cette couche : électrolyte/H dissous/ions H^+ déterminent la tension suivant leur pression partielle, leurs forces intermoléculaires et les forces moléculaires de l'électrode.

On peut alors définir la surtension « minimum » comme la tension à laquelle l'équilibre de la couche commence à devenir labile. L'équilibre était atteint lorsque la somme de toutes les forces agissant sur un ion était nulle. Ce sont d'une part les forces d'attraction moléculaire et la force électrique — d'autre part les forces thermiques. A une augmentation de la surtension correspondra une nouvelle décharge d'ions. La couche capillaire s'enrichit en hydrogène, il y a « explosion » et formation de bulles. Mais si on avait augmenté préalablement la force d'attraction moléculaire de l'électrolyte, on aurait maintenu l'équilibre : en effet cette force tend à reprendre les ions en solution. Le même effet est obtenu quand on diminue les forces moléculaires de l'électrode qui, simultanément avec la force électrique, tendent à attirer l'ion vers l'électrode.

En résumé : quand on augmente les forces moléculaires spécifiques de l'électrolyte,

Quand on diminue les forces moléculaires spécifiques de l'électrode,

La surtension croît.

D'après cette hypothèse la surtension se définirait de la façon suivante : la surtension serait essentiellement différente suivant qu'on la considère comme résultant d'un processus d'explosion ou d'un processus de frottement.

Si l'on admet le processus d'explosion, la surtension serait définie comme étant la tension à laquelle cette explosion a lieu (*surtension minimum*). Au delà de l'explosion la surtension s'expliquerait par un processus de frottement. Dans ce cas la surtension dépendrait de l'intensité du courant (ou de la densité de courant) qui déterminerait l'importance du frottement (*surtension à densité de courant notable*).

Discussion

Le point essentiel de la théorie de Möller est la conception de la couche double qui forme un condensateur. Cette conception est difficile à admettre. En effet, pourquoi les ions qui sont amenés par le courant et attirés par les électrons de la cathode ne se neutraliseraient-ils pas avec ces électrons, mais resteraient immobilisés à une très petite distance (10^{-7} cm) de la cathode ? Cela semble contraire à la plus simple évidence et aux lois élémentaires de l'électrolyse. Si la couche double existe avant le passage du courant, c'est-à-dire si un équilibre s'établit entre les électrons à la surface et les ions positifs de l'électrolyte, cet équilibre est certainement rompu à l'instant même où l'on fait passer le courant. La surtension « minimum » ne peut s'expliquer par une

explosion dans la couche double ; on a vu, en effet, qu'il n'y a pas de surtension sans densité de courant et qu'elle ne pourra donc apparaître que lorsque la couche double est traversée par le courant, autrement dit quand elle n'existe plus.

Le processus de frottement qui expliquerait la surtension à densité de courant notable n'a pas été défini nettement. Il est certain que les forces de frottement influent sur la surtension, mais nous ne pouvons pas admettre qu'elles seules la déterminent et suffisent à l'expliquer.

En résumé : Möller a admis que le processus de durée est la décharge des ions (et non pas la recombinaison des atomes). C'est l'accumulation de ces ions et les forces de frottement opposées à leur décharge qui détermineraient la surtension. Or, il n'y a aucune raison pour que la neutralisation demande un temps appréciable. De plus cette accumulation d'ions n'a jamais été démontrée dans l'expérience. L'hypothèse de Möller ne peut donc pas suffire à expliquer la surtension.

d) Théorie de Westrip et théorie de Newbery

Westrip (36) admet la formation d'un *composé d'adsorption* d'hydrogène avec les atomes de la surface. Il faudrait considérer chaque ion déchargé comme étant lié à un atome de surface par des forces de valence. Deux atomes H ainsi liés se combinent alors et quittent la surface à l'état de molécule. Ces considérations expliqueraient la relation apparente entre la surtension et la catalyse. Un métal à surtension élevée n'aurait pas de tendance à adsorber l'hydrogène ; le composé d'adsorption sera extrêmement instable. Si un tel métal est placé

dans une atmosphère de gaz hydrogène, la concentration d'hydrogène adsorbé sera négligeable et il n'y aura donc pas d'action catalytique sensible.

Newbery (22) propose la théorie de la *formation d'hydrure* : la surtension (cathodique et anodique) d'un certain nombre d'électrodes a été mesurée en solutions acide et alcaline dans des conditions variables. Les éléments du même groupe de la classification périodique montrent sensiblement la même surtension. Quand la surtension d'un métal varie de telle façon qu'elle corresponde à la surtension caractéristique d'un autre groupe, des composés de ce métal sont généralement connus, dans lesquels il a la valeur caractéristique du nouveau groupe.

La surtension serait donc probablement due aux potentiels élevés provenant de la dissolution des composés formés entre l'électrode et l'ion déchargé, ou d'un produit de l'ion déchargé dans l'électrode. Ces composés forment des solutions solides et ne sont stables d'une façon générale qu'à des pressions et des températures élevées.

Dans le cas de l'hydrogène l'hypothèse est la suivante : il y a formation d'hydrure défini comme stade intermédiaire entre l'ion et la molécule. Si l'hydrure possède une énergie libre importante, le potentiel cathodique nécessaire à leur formation est important et la surtension par conséquent élevée.

Cette hypothèse se base essentiellement sur l'existence d'hydrures connus (p. e. pour Sb et As). De plus elle semble se conformer au fait que les éléments d'un même groupe ont des surtensions voisines.

Discussion

D'après Westrip et Newbery la formation de composés intermédiaires entre l'hydrogène et le métal cathodique, qui seraient soit des composés d'adsorption très instables (Westrip), soit des combinaisons vraies (Newbery), constituerait le processus de durée qui déterminerait la surtension. Il est possible que de tels composés se forment dans certains cas. Mais la plupart des métaux utilisés comme cathode ne sont susceptibles de réagir sur l'hydrogène par des forces de valence que lorsque l'on fournit une énergie très grande. Le Pt en particulier qui a la surtension la plus faible, ne peut certainement pas donner un hydrure ou un composé d'adsorption dans les conditions de l'électrolyse ordinaire. De plus il est certain que l'existence de tels composés ne peut être observée que dans quelques cas rares. Nous nous contentons de donner la critique que Glasstone (11) a formulée sur la théorie de Westrip :

La formation d'hydrure peut être la conséquence, non pas la cause d'une surtension élevée. Les métaux du même groupe périodique ont des propriétés physiques voisines qui déterminent la surtension.

e) Théorie de la « désorption » de Rideal

Rideal (28) propose la théorie de la « *désorption* » en étudiant particulièrement la relation qui lie la surtension à l'activité catalytique. D'après la théorie de l'adsorption, l'équilibre entre le métal et le milieu serait atteint quand le nombre de molécules adsorbées est égal au nombre de molécules « évaporées » (terme anglais : *evaporated*), bien que le nombre de molécules libérées ou

adsorbées par seconde à chaque instant puisse varier avec la nature du métal. Pendant le passage du courant un ion se décharge à la cathode, avec formation d'un atome H qui serait adsorbé à la surface métallique. L'affinité d'un atome H pour un autre à température ordinaire serait de 80000 calories mol/gr. Ces atomes se combineront donc immédiatement pour donner des molécules qui resteront attachées au métal par les atomes occupant chacun un espace élémentaire sur la surface métallique. Pour des courants faibles dans un électrolyte agité et avec des cathodes qui ne retiennent pas fortement les molécules gazeuses, la quantité de gaz diffusée pourrait facilement devenir presque égale à la quantité d'ions amenés par le courant : dans ce cas la surtension serait faible. Mais si une molécule d'H₂ qui adhère fortement à la cathode, doit être diffusée pour permettre l'accès des ions à la cathode et leur décharge, il est évident qu'un travail doit être fourni par les ions.

Il en résulte que *la surtension est avant tout une mesure de l'énergie nécessaire pour « désorber » les molécules gazeuses d'une surface métallique.*

Cependant il existe deux facteurs qui permettent à des courants relativement forts de passer sans que la surtension soit forte. Ce sont :

- 1° La diffusion normale dans l'électrolyte non saturé ;
- 2° La tendance des bulles à se former.

Bowden (2) admet la théorie de Rideal, mais il ajoute la considération suivante : la valeur du potentiel supplémentaire dépend du nombre et du moment des « dipôles » orientés, formés par suite de la dépolarisation de distorsion des atomes dans la couche superficielle de gaz sur l'électrode. Seuls les « dipôles » à énergie suffisante

peuvent s'échapper de la surface (cette énergie étant celle indiquée par Rideal ; elle est fonction de la nature du métal).

Kobossew et Nekrassow (15) confirment la théorie de la « désorption de Rideal et de Bowden. Mais la phase irréversible du passage ions en molécules serait la désorption des *atomes* H et non pas des molécules : ce phénomène serait la cause de la surtension.

Discussion

L'idée nouvelle de la théorie de Rideal est la notion d'énergie de « désorption ». Pour la calculer Rideal applique la théorie de l'adsorption à la surtension : il admet l'adsorption à la surface cathodique des molécules H_2 qui se forment instantanément après décharge. Nous ne voulons pas discuter la théorie de l'adsorption ici. Mais un système d'électrolyse qui autour de la cathode comporte *trois phases* n'est pas en tout point comparable à des systèmes à *deux phases* (solide et gaz) dans lesquels on a étudié l'adsorption ; ce n'est que pour ces derniers que la théorie a été nettement formulée. On ne peut donc pas l'appliquer de façon certaine au dégagement d'hydrogène sur la cathode. L'adsorption de l'hydrogène (moléculaire ou autre) à la surface cathodique est une pure hypothèse ; elle ne pourrait être reconnue exacte que si l'on avait montré expérimentalement cette adsorption, et cela n'a jamais été fait.

Or, dans ce travail nous avons mis en évidence qu'une dilution se produit autour de la cathode. Que l'adsorption joue un rôle dans l'établissement de cette dilution, cela est probable. Quel est ce rôle ? On ne pourra le dire qu'après des expériences très précises. Toujours est-il

que le vide autour de la cathode est dû au seul passage du courant (comme nous l'avons montré). L'adsorption ne pourra que déterminer l'importance de la dilution suivant la nature du métal utilisé comme électrode.

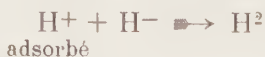
En ce qui concerne la notion de l'énergie de « désorption » on ne voit pas en quoi elle se distingue du travail de formation et de dégagement des bulles et du travail de diffusion dans l'électrolyte. La surtension peut dépendre de ces deux facteurs, c'est-à-dire des forces superficielles ; mais cela n'est qu'un aspect de la question et se ramène à la critique que nous avons faite à la deuxième partie de la théorie de Tafel.

L'existence des « dipôles » de Bowden est tout à fait invraisemblable, car comment les atomes pourraient-ils former des « dipôles orientés » dans la couche superficielle *pendant le passage même du courant* ?

La désorption d'*atomes* que Kobossew et Nekrassow admettent suppose l'existence d'atomes H à la surface cathodique. Ces atomes H n'ont pas de raison d'être étant donné la forte chaleur de formation des molécules. (Voir aussi la première partie de notre critique à la théorie de Tafel).

f) Théorie de Heyrovsky et de Heyrasimenko-Slendyk.

Heyrovsky (14) admet comme processus lent (cause de la surtension) la combinaison d'ions H *négatifs* avec les ions H positifs adsorbés :



Heyrasimenko-Slendyk (13) complètent cette conception en donnant la théorie des réactions que voici :

- (1) $H^+ + \ominus \rightleftharpoons H \text{ (atomique)}$
- (2) $H + \ominus \rightleftharpoons H^- \quad \text{(formation d'un ion négatif à la surface)}$
- (3) $H^+ + H^- \rightleftharpoons H^2$

Ils appliquent la formule de Nernst et la loi d'action de masse à ces réactions et obtiennent la relation :

$$\mu = -\frac{RT}{nF} \text{Log}_e i + k$$

dans les cas de la décharge d'un ion quelconque (i est l'intensité du courant).

Mais — ce qui est intéressant — la courbe obtenue expérimentalement se trouve au-dessus de la courbe théorique correspondant à cette équation. D'après les auteurs, la surtension varie en pratique linéairement avec la densité de courant à des tensions faibles et ne deviendrait fonction logarithmique qu'à des tensions élevées. Cependant en extrapolant la partie linéaire et en la retranchant de la densité de courant totale la courbe obtenue coïncide sensiblement avec la courbe théorique.

Discussion

Cette conception ne se distingue de la théorie de Tafel que par l'introduction des ions H *négatifs*. C'est une hypothèse qu'il n'y a aucune raison d'admettre ; on ne voit pas pourquoi des ions H négatifs se formeraient à partir d'atomes sans que ceux-ci parviennent à se recombiner. Cette théorie veut combiner la théorie de Tafel et celle de la couche double ; en fait elle rassemble les défauts de l'une et de l'autre.

Ce qui est intéressant à noter c'est que d'après les

expériences de Heyrasimenko-Slendyk la surtension varie linéairement avec la densité de courant et qu'elle ne deviendrait logarithmique qu'à des tensions élevées. Nous avons établi une telle fonction sensiblement linéaire (fonction logarithmique très atténuée) dans le cas du Pt platiné. Et ce fait est nettement contraire à toutes les théories de la surtension, y compris celle de Heyrasimenko-Slendyk. (Il est d'ailleurs naturel que cette fonction linéaire ne s'applique plus à des tensions d'électrolyse élevées, car les conditions de décharge seront sensiblement modifiées tandis que la diffusion jouera toujours de la même façon).

g) Théorie de Erdey-Grùz et Volmer

Erdey-Grùz et Volmer (6) admettent que la surtension est due à l'augmentation de la charge du condensateur « couche double ». D'après eux cela expliquerait le fait qu'elle varie linéairement avec la quantité d'électricité qui passe :

$$\mu = K - K' F \Delta (c_+ - c_-)$$

c^+ et c^- étant les concentrations d'ions dans la couche double. Voici le mécanisme qu'ils proposent pour le dégagement d'hydrogène gazeux :



Le processus de durée serait la réaction (1).

Par la suite les auteurs calculent la relation entre la densité de courant et la surtension. Pour cela ils se servent de l'énergie d'activation de l'hydrogène pour déterminer d'abord le nombre d'ions H^+ neutralisés par seconde à une d.d.p. donnée de la couche double. De ce nombre ils retranchent la quantité d'ions H ionisés dans l'unité de temps au même potentiel de la couche double (processus inverse). Il en résulte la concentration des atomes H à la surface d'électrode. En introduisant cette valeur dans la formule de Nernst les auteurs obtiennent finalement la relation générale :

$$\mu = K + \frac{2RT}{F} \text{Log}_e d$$

En comparant cette relation à l'équation de Tafel :

$$\mu = a + b \log d$$

on aura $b = 2,3 \frac{2RT}{F} = 0,116$

D'après les auteurs cette valeur serait vérifiée dans beaucoup de cas par l'expérience.

Cependant pour des valeurs faibles de la surtension, les auteurs donnent la relation :

$$d = K \mu$$

car à proximité du potentiel réversible la densité de courant et la surtension donnent une fonction linéaire comme les expériences le montrent.

D'après Frumkin (8) l'équation de Erdey-Grúz et Vol-

mer se base sur la théorie de l'ion hydraté ; le processus lent serait la réaction suivante :



Discussion

Erdey-Grùz et Volmer ont développé la théorie de la couche double formant condensateur ; ils l'opposent à la théorie de Tafel. Nous avons déjà formulé l'objection principale : il est tout à fait invraisemblable que les ions amenés par le courant vont rester en suspens devant la cathode en face des électrons de celle-ci, et cela pendant le passage du courant à travers cette couche double. On ne peut pas se servir de cette hypothèse pour expliquer la variation sensiblement linéaire de la surtension avec la densité de courant. D'ailleurs la relation de Erdey-Grùz est logarithmique comme celle de Tafel bien qu'ils la modifient en fonction linéaire pour des densités de courant faibles.

Ce qui est important c'est que Erdey-Grùz et Volmer, eux aussi, ont constaté cette variation linéaire et ont même essayé de l'expliquer. Mais ils introduisent dans leur calcul la théorie de l'adsorption activée. Nous avons déjà remarqué qu'elle ne peut s'appliquer sans restriction et sans preuves expérimentales au phénomène de dégagement gazeux sur des électrodes, phénomène qui comporte *trois* phases. Et même si l'adsorption joue un rôle ce n'est certainement pas celui d'établir une couche double qui n'a aucune raison d'être pendant l'électrolyse même.

Dans leur mécanisme des réactions Erdey-Grùz et Volmer admettent la formation d'ions H^{2+} avant celle

des molécules H^2 . Mais pourquoi les atomes H formés réagiraient-ils de préférence sur des ions H^+ , et non pas directement sur eux-mêmes ? Il n'y a aucune raison pour admettre cela.

D'autre part les ions H^+ hydratés dont la décharge déterminerait la surtension d'après Frumkin n'apportent aucune idée nouvelle à la théorie. On ne voit d'ailleurs pas la nécessité d'admettre l'hydratation des ions. Mais que ce soient des ions H^+ ou des ions H^3O^+ leur décharge se fera dans les mêmes conditions.

h) Conclusions

De cet exposé rapide des principales conceptions que l'on a formulées pour expliquer la surtension, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Toutes les théories ont le grave inconvénient d'être trop détachées de l'expérience.

2° Cet inconvénient entraîne des conséquences qui sont parfois contraires aux plus élémentaires lois de la thermodynamique et de l'électrolyse ; ainsi l'hypothèse de la recombinaison *lente* des atomes H ne paraît guère acceptable car si les phénomènes d'inertie ne jouent pas — et c'est le cas ici — la réaction doit s'accélérer certainement puisqu'elle dégage près de 100.000 calories ; l'hypothèse de la décharge retardée des ions à la cathode a été également discutée et rejetée.

3° Il est certain que l'adsorption et les forces superficielles jouent un rôle dans l'établissement de la surtension. Probablement l'influence de la nature du métal et celle de l'état de la surface cathodique en dépendent. Mais le rôle exact de l'adsorption doit être établi par des

expériences précises qui sont très difficiles à réaliser. Les travaux faits jusqu'ici en sont la preuve. Dans les chap. XI et XII nous donnerons à titre de comparaison quelques résultats obtenus par plusieurs chercheurs. Les différences entre eux sont telles que l'on ne peut pas affirmer leur exactitude et en tirer des conséquences théoriques précises.

4° La principale erreur de toutes les théories est l'hypothèse d'une accumulation de l'hydrogène sous une forme quelconque aux alentours de la cathode. Une telle affirmation doit être prouvée par l'expérience ; elle ne l'a jamais été.

Le but de ce travail est précisément de montrer que, tout au contraire, une dilution en ions H^+ se produit autour de la cathode, dilution qui détermine la sur-tension. Et nous avons montré que cela n'est pas simplement une hypothèse, mais un fait expérimental.

QUATRIÈME PARTIE

RÉSULTATS ANTÉRIEURS - COMPARAISON CRITIQUE - INTERPRÉTATION

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats d'expériences que plusieurs auteurs ont faites pour établir les influences diverses qui s'exercent sur la surtension. Nous nous proposons d'en conclure dans quelle mesure elles peuvent servir de base à une interprétation théorique et nous montrerons comment chaque influence peut s'expliquer par notre conception du phénomène.

Dans le cadre de cet exposé nous ne pourrons pas citer tous les travaux antérieurs en relation avec la surtension, car depuis plus de cinquante ans les chercheurs se sont appliqués à l'étude de cette question et les recherches publiées sont très nombreuses. Nous nous bornerons à en exposer quelques-unes qui montrent nettement combien l'étude expérimentale est délicate. Nous trouverons là non pas une explication, mais une justification pour le fait que nous n'avons pas pu obtenir des résultats certains en utilisant des cathodes de Pt poli et de Pb. C'est l'incertitude des résultats antérieurs et les nombreuses difficultés pratiques qui nous ont amené à abandonner toute expérience dont nous ne pouvons pas

garantir l'exactitude. C'est pourquoi nous nous sommes limité à l'étude détaillée de la surtension sur une cathode de Pt platiné, seul métal susceptible de donner des résultats quantitatifs certains, d'après l'avis unanime de tous les auteurs.

CHAPITRE XI

INFLUENCE DE LA NATURE DU MÉTAL

A. Résultats expérimentaux.

Le tableau 1 compare les valeurs de la surtension « minimum » (c'est-à-dire des valeurs prises à des densités de courant très faibles) obtenues par Cœhn et Dannenberg (4) (colonne C.D.), par Thiel, Breuning et Hammerschmidt (33, 34) (colonne T.B.H.) et par Caspari (3) (colonne Ca). On voit que les valeurs pour un même métal diffèrent sensiblement suivant l'auteur. Seul le Pt platiné donne des résultats sensiblement identiques.

En comparant les surtensions « minimum » que Onada (25) a mesurées après polarisation anodique préalable pour des cathodes de Pt, de Au, de Ni et de Cu (tableau 2) aux valeurs correspondantes du tableau 1 nous constatons encore de très grandes différences.

Tableau 1

MÉTAL.	ÉLECTROLYTE	C. D.	T. B. H.	Ca	REMARQUES OU VALEUR MOYENNE
Pd	SO ⁴ H ² 2 N	0,26	0,00000	0,46	On opère en sol. SO ⁴ H ² N On constate des différences suivant les dimensions de la surface et suivant sa nature (lisse ou platinée).
Pt		0,00	0,000002	0,005	
Ruthénium			0,00043		
Osmium			0,00148		
Iridium			0,00233		
Rhodanium			0,004		
Au	SO ⁴ H ² 0,1 N	0,03	0,0165	0,02	
Au sur Pt			0,072		
Co sur Ag			0,065		
moy.			0,067		
Ag	SO ⁴ H ² 2 N	0,07	0,097	0,15	0,139
Vd			0,1352		
Ni		0,14	0,1375	0,21	0,16
W	SO ⁴ H ² 0,1 N saturé de SO ⁴ Fe		0,157		
Mo			0,168		
Fe		0,03	0,175	0,08	
Cr			0,182		
	p _H = 5,2				
Cu	SO ⁴ H ² 2 N	0,19	0,19	0,23	0,2
Sb			0,293		
Ti	SO ⁴ H ² 0,01 N		0,236		0,283
Al	HCl 0,01	0,27	0,296		
As	SO ⁴ H ² 2 N		0,369		
Bi	SO ⁴ H ² 2 N		0,388		
Tantale			0,39		
Cd	SO ⁴ H ² 0,01 N		0,392	0,48	ds acide contenant des ions Zn ⁺⁺
Zn			0,401	0,70	
Pb	SO ⁴ H ² 2 N	0,36	0,402	0,64	
Hg	SO ⁴ H ² 2 N	0,44	0,570	0,78	
Cu amalg.				0,51	0,467
Pb —				0,54	0,6
Cd —				0,68	
Sn				0,53	

Tableau 2

(Surtension minimum à 20°
après une polarisation anodique préalable)

<i>électrode</i>	<i>surtension minimum</i>
Pt lisse	0·0063
Au	0·0086
Ni	0·087
Cu	0·098

(par la méthode des bulles).

Les tableaux 3 et 4 comparent les valeurs de la surtension à densité de courant définie obtenues par Tafel (32), par Glasstone (9) et par Newbery (21).

Tafel indique les conditions suivantes pour la mesure du potentiel cathodique sur divers métaux dans l'état stationnaire d'une électrolyse de SO_4H_2 avec dégagement d'hydrogène :

1° le potentiel cathodique augmente fortement avec la densité de courant ; toute valeur de la surtension devra donc être donnée avec la valeur correspondante de la densité de courant ;

2° une série de métaux utilisés comme cathodes montrent nettement, dans certaines conditions, deux états de polarisations différents (état d'élévation et état de dépression) (Pb — Cd — Ag — Cu) ;

3° pour presque tous les métaux le potentiel cathodique montre des variations avec le temps pendant l'électrolyse ;

4° cette variation dépend, dans une large mesure, du dispositif utilisé permettant (ou non) au liquide anodique de parvenir à la cathode;

5° pour beaucoup de métaux le potentiel cathodique pour une densité de courant déterminée dépend de la densité de courant de polarisation préalable;

6° une indication plus précise de la surtension qu'à 0°01 près est inutile, à cause du grand nombre de facteurs qui influencent la surtension et de la difficulté à définir exactement l'état de polarisation.

Les résultats de Tafel sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3

Valeurs (maxima en fonction du temps) de la surtension μ (valeurs d'élévation) pour une solution de SO_4H^2 2 N à 0,1 ampère/cm² à 12° :

<i>cathode</i>	<i>surtension</i>
Hg	1,30
Pb poli	1,30
Pb rugueux	1,23
Cd	1,22
Sn	1,15
Bi	1,00
Au	0,95
Ag	0,93
Cu	0,79
Ni	0,74
Pt platiné	0,07

Tableau 4

densité de ct. milliamp./cm ²	Résultats de Glasstone		Résultats de Newbery
	méthode directe	méthode du commutateur	
Electrolyte : SO ⁴ H ² N			
1° Pb			
150	1,23	1,05	0,56
50	1,18	1,01	0,64
10	1,11	0,98	0,71
2° Ni			
150	0,49	0,39	0,19
50	0,39	0,33	0,18
10	0,33	0,28	0,18
3° Cu			
150	1,14	0,89	0,35
50	0,97	0,72	0,36
10	0,76	0,62	0,38
4° Sn			
150	1,00	0,83	0,61
50	0,91	0,76	0,65
10	0,78	0,70	0,66
5° Fe			
150	0,59	0,46	0,19
50	0,54	0,43	0,29
10	0,45	0,39	0,27
6° Cd			
150	1,20	0,91	
50	1,13	0,88	
10	1,02	0,87	

7° Sb

150	1,08	0,84	0,42
50	0,93	0,74	0,44
10	0,81	0,68	0,45

8° Zn amalgamé

150	1,19	1,07	0,88
50	1,11	1,05	0,89
10	1,07	1,00	0,88

9° Pt

150	0,89	0,62	0,07
50	0,79	0,58	0,07
10	0,61	0,53	0,06

10° Al

150	1,07	0,82	0,47
50	1,00	0,76	0,49
10	0,82	0,71	0,50

11° Zn

150	1,18	1,02	0,73
50	1,06	0,94	0,72
10	0,93	0,91	0,70

12° Ag

150	1,01	0,67	0,26
50	0,93	0,64	0,26
10	0,77	0,61	0,30

Glasstone (9) a mesuré la surtension avec les méthodes directe et du commutateur. Le tableau 4 compare ses résultats entre eux et avec ceux de Newbery qui a utilisé la méthode du commutateur.

On voit que les différences sont très importantes. En outre, les valeurs de Tafel, comparées à celles de Newbery et à celles de Glasstone, ne coïncident ni avec les unes ni avec les autres.

B. Conclusions.

D'après Thiel et Hammerschmidt (34) l'état de la surface influe fortement sur la valeur de la surtension et surtout sur la reproductibilité des mesures. Les résultats les plus réguliers sont obtenus avec du Pt platiné.

Les résultats les plus stables seraient obtenus en utilisant une couche électrolytique du métal sur un support du même métal dans sa forme la plus pure. (Si le dépôt électrolytique ne peut s'obtenir, on fait réagir des agents liquides ou gazeux sur l'électrode pour la rendre rugueuse. S'il faut utiliser un support d'un autre métal, on comparera les résultats obtenus sur deux supports différents.)

D'une façon générale : les métaux des groupes VIII-I-VI de la classification périodique ont une faible surtension. Les métaux des groupes IV-III-II ont une forte surtension.

(Relation avec la force catalytique des métaux : les métaux des groupes VIII et I sont les meilleurs catalyseurs d'hydrogénation.)

Sauf pour le platine platiné il est impossible d'indiquer comment varie la surtension en fonction de la densité du courant.

C. Interprétation des mesures.

Les mesures montrent que l'influence de la nature du métal est particulièrement difficile à étudier. Cela tient surtout à ce que les surfaces que présentent les électrodes d'un même métal ne sont non seulement jamais identiques, mais se modifient au cours de l'électrolyse même. (Nous exposerons ci-dessous les expériences sur ces deux points.) La seule exception est le Pt platiné. On a vu que la surtension dépend essentiellement de la densité de courant, c'est-à-dire de la surface de l'électrode. Or, nous ne connaissons ni la grandeur réelle, ni les propriétés superficielles des surfaces métalliques soumises à une électrolyse. Si ces deux facteurs varient non seulement d'une expérience à une autre, mais même *pendant* l'électrolyse, il est évidemment impossible d'obtenir des résultats reproductibles. (Les surfaces apparentes des métaux sont très différentes des surfaces réelles.) Le cas du Pt platiné s'explique par le fait que le platinage donne des surfaces invariables et identiques.

Les conséquences théoriques que l'on peut tirer des expériences sont par conséquent peu certaines. Nous avons déjà remarqué dans les chapitres précédents que les forces superficielles jouent probablement un rôle important. Mais pour connaître exactement ce rôle il faudrait étudier préalablement le phénomène d'adsorption sur des cathodes métalliques et les variations qui se produisent pendant l'électrolyse sur les électrodes.

C'est pourquoi nous sommes contraint de nous contenter de l'explication théorique que voici : Quel que soit le métal utilisé le phénomène qui provoque l'apparition de la surtension est toujours le même; c'est la dilution qui se crée autour de la cathode. La nature du

métal pourra influencer sur l'importance de cette dilution. C'est là où les forces superficielles interviendront. Les conclusions que l'on peut tirer qualitativement des expériences montrent que les métaux bons catalyseurs d'hydrogénation possèdent une surtension faible. Si l'on admet alors avec la théorie de la catalyse que les forces d'adsorption de ces métaux sont importantes on conçoit aisément qu'elles s'opposent au dégagement en retenant une quantité relativement grande de molécules (les bulles sont très petites). La décharge d'ions sera moins importante et par conséquent la concentration sera relativement peu diminuée aux alentours de la cathode. Il en résulte que la surtension sera faible.

Répétons que cette explication, comme toutes les autres, au sujet de la nature du métal, est purement théorique, car des expériences certaines n'ont jamais pu être réalisées.

Ce sont ces considérations qui nous ont amené à nous limiter à l'étude détaillée du platine platiné qui est seul susceptible de donner des résultats quantitatifs reproductibles.

CHAPITRE XII

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE LA SURFACE

A. Résultats expérimentaux.

Roszkowsky (29) étudie l'action de l'état de la surface de la cathode sur la valeur de la polarisation cathodique. Il se sert du Pt comme cathode en le préparant de quatre façons différentes :

a) Pt poli (miroir); surface: 2 cm²; épaisseur: 0,2 mm.

b) Pt platiné : lavage à l'eau bouillante, à l'eau distillée.

c) Pt gratté au couteau, lavage à HCl dilué, puis à l'eau.

d) Pt gris, chauffé au rouge; électrolyte SO⁴H² N/10
potentiel polarisant : 3°2, plaque de Pt (a) 0°605

(b) 0°300

(c) 0°628

(d) 0°538

Les différences seraient dues à un pouvoir plus ou moins fort de dissoudre l'hydrogène.

Caspari (3) — Influence de la grandeur de la surface
électrolyte : SO⁴H²N

Caspari emploie du Pt platiné sous trois formes différentes.

- a) pointe de 5 mm.
- b) feuille de Pt : $30,5 \times 10,9 \text{ mm}^2$
- c) feuille de Pt : $35 \times 50 \text{ mm}^2$.
- a) 0·016 (valeur de la surtension)
- b) 0·006
- c) 0·001

Caspari a fait des mesures analogues avec d'autres métaux ayant respectivement les mêmes surfaces dans les trois cas. Du cadmium, de l'étain et du zinc étaient utilisés sous forme d'une sphère avec une surface polie et soigneusement nettoyée (pas de traces d'oxydes).

D'après Caspari l'état et la grandeur de la surface interviennent, mais la surtension ne serait pas uniquement due à ces causes.

De plus la surtension aurait une influence certaine sur le dégagement d'hydrogène pour les métaux : quand des métaux très purs plongent dans l'acide sulfurique concentré il n'y a pas de réaction; il suffit d'une couche de Pt noir pour que l'hydrogène se dégage immédiatement.

Förster (7) signale l'influence de l'état de la surface sur la surtension du cadmium :

<i>surface</i>	<i>d. de courant</i>	
	0,01 amp./cm ²	0,0025 amp./cm ²
poli, brillant	1·05	0·74
lisse, blanc, mat	0·96	0·68
rugueux, gris	0·67	0·59

Rideal (28) — Influence de la surface d'électrode :

Electrode : cuivre électrolytique.

Electrolyte : SO_4H_2 N/10.

Température : 20°5.

<i>temps</i>	<i>surtension</i> à 8 milliamp./cm ²	<i>apparence</i>
0 h.	0°364	microcristallin
24 h.	0°284	rougeâtre
48 h.	0°178	
56 h.	0,166	brunâtre, amorphe

électrolyte : SO_4H_2 O,1N électrode : Zn

0 h.	0°841	brillant, cristaux, métall.
15 h.	0°727	légèrement grisâtre
48 h.	0°673	franchement gris

Glasstone et d'autres auteurs (41) ont constaté que non seulement les dimensions et l'état de la surface interviennent, mais que les résultats dépendent aussi du traitement antérieur de l'électrode. Les résultats les plus reproductibles seraient obtenus après avoir fait fonctionner l'électrode d'abord comme anode.

B. Conclusions.

D'une façon générale on peut énoncer les règles suivantes d'après les résultats donnés ci-dessus.

1° La surtension est minimum pour un même métal quand il se trouve à l'état très divisé, obtenu en général par dépôt électrolytique. Plus la surface est lisse ou polie, plus la surtension augmente.

2° La surtension varie en fonction des dimensions de

la surface : plus la surface est petite, plus la surtension est grande.

3° Une modification physique de la surface se produit au cours de l'électrolyse entraînant une diminution de la surtension [voir Rideal (28)]. Cette diminution se fait plus ou moins rapidement suivant la température et l'électrode utilisée.

4° La surtension dépend du traitement préalable de la cathode : On obtiendrait d'assez bons résultats en faisant fonctionner l'électrode d'abord comme anode.

Les résultats ne permettent pas de donner des relations quantitatives de l'influence de la surface de la cathode sur la surtension. Le fait que la surtension est minimum pour une électrode en métal très divisé peut s'expliquer par la surface très grande que présente une telle électrode. (Les règles (1°) et (2°) seraient alors identiques.) De même on a vu que la modification physique de la surface de l'électrode se ramène à rendre la cathode rugueuse, c'est-à-dire à augmenter la surface de contact; il en résulte donc une diminution de la surtension, ce que l'expérience confirme.

C. Interprétation des résultats.

Quand l'électrode a servi préalablement d'anode il y a eu deux effets :

1° l'oxygène anodique a brûlé les impuretés organiques de la surface;

2° le courant a modifié l'état de la surface.

Ainsi cet effet se ramène-t-il à celui de l'état de la surface.

Ce dernier ne sera connu que lorsque l'on aura le moyen de mesurer les surfaces *réelles* que présentent

les électrodes métalliques pendant l'électrolyse. Ce sont elles qui déterminent la densité du courant. Il nous semble probable qu'en dernier lieu le rôle de l'état de la surface dépend entièrement de sa grandeur réelle : si la surtension varie avec l'état de la surface c'est que sa mesure est plus ou moins grande suivant qu'elle est divisée ou lisse. Si la surtension varie au cours d'une même électrolyse c'est que la surface est modifiée par le courant. Et si les forces d'adsorption sont plus ou moins grandes suivant que la surface d'un même métal est rugueuse ou polie c'est que, dans un même volume, une grande surface exerce des forces superficielles beaucoup plus grandes qu'une petite surface.

Il est alors évident que plus la surface réelle est grande plus la densité de courant est faible pour une intensité déterminée. De deux électrodes de surfaces apparemment identiques celle qui présente la plus grande surface réelle, c'est-à-dire la cathode rugueuse, présente la surtension la plus faible.

En résumé le rôle de la nature du métal et celui de l'état de la surface peuvent s'expliquer aisément par l'hypothèse que l'expérience nous avait amené à formuler : Le phénomène électrochimique essentiel est la dilution des ions autour de la cathode. Elle se produit toujours quel que soit l'électrode. Le rôle de la cathode se limite à déterminer l'importance de cette dilution. Pour un même métal elle dépend de la surface réelle de l'électrode. Pour différents métaux — à supposer que les surfaces réelles soient identiques — elle dépend des forces superficielles spécifiques.

CHAPITRE XIII

LE ROLE D'ADDITIONS A L'ÉLECTROLYTE

A. Résultats expérimentaux.

Thiel, Breuning (33) ont constaté que la surtension de l'hydrogène augmente quand on ajoute à l'électrolyte de l'acide butyrique ou de l'alcool amylique (Pas de constatations quantitatives.)

Glasstone (10) étudie l'influence d'addition d'alcool éthylique, d'alcool méthylique et d'acide acétique. Ces substances diminuent faiblement la tension superficielle de l'eau et nettement la surtension de l'hydrogène sur une cathode de Pb.

Des substances capillairement actives, telles que l'alcool isobutylique ou l'alcool isoamylique augmentent d'abord la surtension pour de faibles concentrations, mais la diminuent ensuite quand leur concentration augmente.

Onada (26) a établi le rapport entre la surtension « minimum » dans des solutions acides contenant des sels et la tension interfaciale du Hg et de ces solutions. Il constate que la surtension augmente avec la tension interfaciale.

Glasstone (11) étudie l'influence d'additions de la gélatine et de gomme arabique. Il constate que la surtension

augmente, tandis que la tension superficielle diminue. Les bulles d'hydrogène deviennent plus petites. D'après Glasstone la surface de séparation serait modifiée, et cette modification influencerait sur la surtension.

Glasstone observe que des impuretés influent également sur la surtension.

E. Newbery (21) étudie l'influence de colloïdes. Cathode : Pb; électrolyte : SO_4H_2 à 10 % contenant divers colloïdes. La densité de courant est de 100 à 300 milliampères/cm².

Résultats

sans colloïde	0 ^v 65
0,5 % de dextrine.	0 ^v 65
1 % de dextrine.	0 ^v 75
0,02 % de gélatine	0 ^v 75
1 % de gélatine.	0 ^v 80

Il constate que le temps nécessaire pour arriver au maximum est augmenté de 30 à 60 fois par la présence de 0,02 % de gélatine. Avec 1 % de gélatine, le maximum n'est pas atteint après 24 heures.

Si on trempe un métal dans une solution contenant des colloïdes et qu'on l'introduise ensuite dans une solution d'électrolyte pure, le potentiel observé est d'abord celui de la solution colloïdale pour revenir lentement à celui de la solution pure. On a sensiblement le même effet pour le mercure et le plomb.

Addition de gélatine à l'électrolyte.

Westrip (36) étudie l'addition de gélatine à l'électrolyte.

Une faible addition augmente la surtension, mais non proportionnellement à la quantité ajoutée.

A une densité de courant élevée : au delà de 0,01 %, une nouvelle addition produit peu d'effet.

A densité de courant faible : un maximum est atteint, suivi d'une chute.

B. Conclusions.

Des additions colloïdales ou autres à l'électrolyte semblent augmenter la surtension. (Les résultats de Glasstone font exception à cette règle.)

De façon générale il est certain que la surtension varie avec ces additions; les auteurs attribuent ce fait à la modification des tensions superficielles de l'électrolyte.

C. Interprétation des résultats.

Quand on ajoute des additions colloïdales ou autres à l'électrolyte la viscosité de la solution est modifiée. Si elle est augmentée — c'est le cas général — il est évident que la diffusion des ions dans l'espace appauvri est ralentie. Il en résulte que la concentration dans les couches voisines de la cathode s'affaiblit et que la surtension par conséquent augmente.

Au lieu de faire intervenir des variations de tensions superficielles mal définies et difficiles à vérifier, ces considérations simples interprètent bien les variations observées.

Cependant, pour affirmer l'exactitude de notre hypothèse, il faudrait entreprendre une étude expérimentale détaillée qui est hors du cadre de ce travail.

CHAPITRE XIV

INFLUENCE DU TEMPS

A. Résultats expérimentaux.

J. Tafel (32) étudie la polarisation cathodique pour les différents métaux. Il constate pour le mercure que le maximum de polarisation est atteint presque instantanément quand on a soin d'éviter l'accès du liquide anodique à la cathode. Pour le Cadmium, l'étain et le bismuth, le maximum s'établit plus lentement (15 à 30 minutes). Pour Cu - Ni - Au - Pt poli à une même densité de courant la polarisation augmente pendant des heures. Il est impossible d'atteindre un maximum.

Seul pour le mercure et le platine platiné le potentiel cathodique reste constant et indépendant de la densité de courant de polarisation préalable.

Crabtree (5) trouve pour l'or un maximum après trente-cinq minutes tandis que sur l'argent la surtension diminue avec le temps. Si on interrompt brusquement le courant, puis qu'on le rétablisse, la surtension tombe de moitié.

Pamfilow et *Federowa* (27) constatent que la surtension augmente avec le temps, parfois lentement, parfois brusquement, et que l'augmentation devient de plus en plus lente à chaque polarisation nouvelle.

Sand, Grant et Lloyd (31) étudient la surtension sur une cathode d'antimoine. Ils indiquent que la courbe polarisation/temps montre un changement considérable en arrière du temps. Ils recommandent donc de déterminer avec la mesure de la polarisation l'intervalle de temps de la mesure et d'extrapoler ensuite au temps 0.

B. Conclusions.

Les résultats expérimentaux sont d'accord avec nos expériences. La surtension augmente généralement avec le temps. La seule exception est le Pt platiné pour lequel la surtension est indépendante du temps. Il est impossible de déterminer quantitativement la variation. Dans quelques cas on semble atteindre un maximum ; mais cela n'est pas certain.

En particulier la surtension augmente indéfiniment avec le temps pour des cathodes de Pt poli. Aucune loi précise ne peut être obtenue.

REMARQUE.

Dans ce qui précède on considère, bien entendu la variation du potentiel cathodique dans un temps suffisamment restreint pour que la surface reste sensiblement la même ; on suit l'électrolyse pendant une à deux heures au plus. Pour que la modification de la surface au cours de l'électrolyse puisse se faire sentir par un abaissement de la surtension le passage du courant doit durer beaucoup plus longtemps. (De l'ordre de vingt heures au moins). Il est cependant possible que les maxima observés dans certains cas correspondent à l'instant à partir duquel les changements de la surface commencent à diminuer sensiblement la surtension.

C. Interprétation.

Les résultats des mesures montrent combien il est difficile de déterminer la variation du potentiel cathodique avec le temps. Aussi l'interprétation théorique est-elle très délicate. D'ailleurs aucune théorie ne s'est attaquée jusqu'ici à ce problème. Nous allons montrer comment notre hypothèse peut fournir une explication qui se base sur les expériences particulièrement intéressantes que voici :

C'est Townsend (35) qui a découvert le premier l'existence de charges considérables dans les gaz dégagés électrolytiquement.

Newbery (21) a étudié l'ionisation du gaz libéré sur l'électrode. D'après lui elle serait en relation étroite avec la surtension. Il résulte de ses mesures que le degré d'ionisation dépend non seulement de la nature du métal, de la température et d'additions à l'électrolyte, mais surtout du temps. Il tomberait d'abord à la moitié de sa valeur et resterait ensuite constante pour monter légèrement à la fin. La relation entre l'ionisation et la surtension serait remarquable : quand le degré d'ionisation croît, la surtension diminue.

Le gaz libéré sur l'électrode renferme par conséquent une quantité plus ou moins grande d'ions H^+ . Cela tient probablement à ce que la formation rapide d'hydrogène moléculaire sur la cathode empêche dans une certaine mesure l'accès des ions ; ceux-ci se trouvent maintenus d'abord, puis entraînés mécaniquement par le dégagement du gaz. Si on admet alors qu'à un instant donné le gaz qui se dégage et celui qui adhère encore à la cathode ont le même degré d'ionisation, il en résulte que plus l'ionisation sera forte plus la concentration des ions

au voisinage de la cathode sera grande et la surtension par conséquent faible. Le mécanisme peut alors être le suivant : au début de l'électrolyse la formation rapide des molécules et des premières bulles empêchent en quelque sorte la décharge de nouveaux ions. Leur concentration au voisinage de l'électrode restera assez grande et la surtension, par conséquent, sera faible. Par la suite le dégagement devient de plus en plus normal. La quantité d'ions qui accèdent à la cathode et se déchargent sera d'autant plus grande que le gaz adhérerait moins sur la surface. La dilution due à la décharge augmente, la quantité d'ions entraînés diminue, la surtension augmente.

Or, le degré d'ionisation dépend, d'après Newbery, d'un grand nombre de facteurs. Sa variation n'est pas régulière. Il en résulte que l'influence du temps sur la surtension sera irrégulière.

Le fait que certains auteurs ont observé quelquefois un maximum de polarisation avec le temps semble être d'accord avec les expériences de Newbery : le degré d'ionisation diminue d'abord, reste ensuite constant pour remonter légèrement à la fin.

L'exception du Pt platiné s'explique aisément. La formation du gaz est régulière dès le début, le degré d'ionisation ne varie pas avec le temps.

Cette hypothèse est un essai d'explication que nous donnons sous toute réserve. Des expériences précises dont l'ampleur nous sortirait du cadre de ce travail, devront la vérifier dans l'avenir.

CHAPITRE XV

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

A. Résultats expérimentaux.

Westrip (36) :

Electrode : Zn électrolytique (dépôt).

Electrolyte : $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$.

d. de courant	(surf. en volts)			
	20°	40°	60°	80°
400	1.285	1.225	1.19	1.165
300	1.26	1.205	1.16	1.145
200	1.24	1.185	1.14	1.12
100	1.195	1.145	1.105	1.095
75	1.18	1.125	1.09	1.085
50	1.165	1.105	1.075	1.07
40	1.155	1.09	1.06	1.055
30	1.140	1.075	1.05	1.04
20	1.115	1.055	1.03	1.02
10	1.075	1.01	0.985	0.98
5	1.015	0.965	0.93	0.93

E. K. Rideal (28).

Rideal a déterminé le coefficient de température de la surtension en vue de vérifier l'hypothèse d'après laquelle la surtension est influencée par la grosseur des bulles pour des éléments ayant une faible surtension, mais non pas pour ceux qui possèdent une surtension élevée.

Les expériences ont été faites avec des électrodes de Pt — Cu — Zn, ayant une surface de 3,11 cm²; il y a un dépôt épais de métal électrolytique. On dégage de l'hydrogène cathodique pendant quelques heures avant de faire les mesures. Les bains électrolytiques se trouvent dans un thermostat. Une électrode 0,1 N au calomel sert d'électrode de comparaison. Le liquide de liaison est un acide de même force.

1° *Cathode de platine :*

d. de ct milliamp./cm ²	23°	33°	43°	53°	63°
	surtension en millivolts				
1,16	5,5	1,5	0,5		
3,2	8,3	6,0	6,0	2,0	0,5
4,8	10,8	11,0	5,2	3,0	3,3
8,0	11,8	11,0	11,0	8,6	7,4
10,4	15,8	15,6	12,7	11,0	9,4
16,0	18,1	17,7	16,0	13,5	12,9

valeur moyenne : $\frac{d \mu}{dt}$ $\frac{\text{milliv.}}{\text{degré}}$ 0,13 0,19 0,25 0,13

valeur moyenne observée : 0,17 milliv./degré à 37°.

(valeur moyenne calculée : 0,053 milliv./degré).

2° Cathode de cuivre.

	20°5	30°5	40°5	50°5	60°5	67°
1,6	103,4	17,2	37,1	12,7		
3,2	130,4	105,6	76,4	56,4	40,5	62,0
4,8	150,4	121,9	93,4	73,4	56,5	41,5
8,0	165,9	142,4	107,4	90,5	72,5	62,0
10,4	166,9	147,4	107,9	98,5	79,0	73,0
16,0	190,0	166,4	130,4	110,0	90,4	

$$\frac{d\mu}{dt} = 8,5 \quad 3,3 \quad 1,9 \quad 1,8 \quad 1,5$$

valeur moyenne observée : 2,2 milliv./degré.

(valeur moyenne calculée : 0,5 milliv./degré) à 37°.

3° Cathode de zinc.

d. de ct	18°	35°	45°	55°
1,6	655,0	654,0	655,9	653,1
3,2	658,8	656,0	654,9	653,1
4,8	665,4	658,7	654,9	655,1
8,0	672,7	663,7	655,9	661,1
10,4	679,2	665,7	656,9	661,1
16,0	680,0	672,2	658,9	663,0

valeur moyenne observée : 0,31.

valeur moyenne calculée : 3,2 à 37°).

B. Conclusions.

D'une façon générale les résultats donnés montrent que la surtension diminue rapidement quand la température augmente. Ici encore les résultats ne permettent pas d'établir une relation quantitative entre la variation

de la température et la valeur de la surtension. Néanmoins d'après *Rideal* (28) il y aurait une relation entre la température et la grosseur des bulles. Mais une telle équation est difficile à vérifier dans l'expérience parce que la grosseur des bulles est difficilement mesurable dans la pratique et n'est pas une grandeur suffisamment certaine et fixe pour permettre l'établissement de relations quantitatives expérimentales. D'ailleurs les résultats de *Rideal*, montrent que les coefficients de température observés pour différents métaux et en prenant des valeurs moyennes, sont très différentes des valeurs correspondantes calculées au moyen de sa relation.

On peut donc simplement constater qu'une diminution de la surtension a lieu quand la température augmente, et on pourra chercher une explication *purement qualitative* de ce phénomène.

C. Interprétation.

Quand on augmente la température la vitesse de diffusion des ions croît et l'espace appauvri en reçoit par conséquent plus. La concentration des ions au voisinage de l'électrode est augmentée, la surtension diminue.

CINQUIÈME PARTIE

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons repris la question de la surtension de l'hydrogène sur des cathodes métalliques. Ce phénomène est connu depuis plus de cinquante ans, mais il n'a jamais pu être expliqué de façon certaine. Toutes les théories proposées sont plus ou moins artificielles et, en tout cas, souvent en contradiction avec l'expérience et avec des lois physico-chimiques précises.

C'est un travail de MM. Lemarchands et Convers qui nous a amené à considérer le problème sous un angle nouveau. Ces auteurs ont mis en évidence l'appauvrissement progressif des ions aux alentours de l'électrode, avec la densité de courant, dans le cas du cuivre. Nous avons montré qu'il n'y a aucune raison pour que les choses se passent autrement dans l'électrolyse d'une solution aqueuse acide. Ceci admis, des considérations thermodynamiques simples nous ont conduit à une relation générale qui lie la surtension à la densité de courant et à la concentration initiale de l'électrolyte. La vérification a été éclatante : notre théorie est pleinement justifiée et démontrée expérimentalement dans le cas d'une cathode de platine platiné.

Au cours du travail expérimental nous avons fait

l'examen critique des différentes méthodes de mesure de la surtension que les auteurs ont proposées. Nous avons adopté la méthode directe et nous l'avons améliorée de façon à supprimer le plus possible les sources d'erreur.

Par la suite nous avons fait des mesures avec des cathodes de platine poli et de plomb recouvert d'une couche de plomb électrolytique. Nous n'avons pas obtenu des résultats quantitatifs. Cependant le sens des variations paraît être conforme à notre hypothèse.

Nous avons exposé et discuté rapidement les principales théories que les auteurs ont proposées pour expliquer la surtension. Aucune ne donne la cause réelle du phénomène.

Enfin nous avons exposé et discuté les facteurs qui déterminent la surtension en dehors de la densité de courant et de la concentration initiale de l'électrolyte. Cet examen nous a montré combien la question est délicate. Les résultats antérieurs et les considérations théoriques qui s'y attachent justifient le fait que nos mesures sur le platine poli et le plomb n'ont pas donné de résultats quantitatifs. Cependant nous avons montré comment chaque influence qui s'exerce sur la surtension peut s'expliquer par notre théorie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

APPLICATIONS DE CELLULES PHOTOÉLECTRIQUES A DES OPÉRATIONS D'ORDRE CHIMIQUE

LU ET ACCEPTÉ :

Les Membres du Jury :

Signés : L. MEUNIER
M. LEMARCHANDS
DEJARDIN

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences de Lyon :
DOUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 12 janvier 1939.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université :
A. LIRONDELLE.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES

1. BAARS et KAYSER. — *Z. Elektrochem.*, 36-429-1930.
2. BOWDEN. — *Trans. Faraday Soc.*, 24-273-1928.
3. CASSPARI. — *Z. phys. Chem.*, 30-89-1899.
4. COEHN et DANNENBERG. — *Z. phys. Chem.*, 38-609-1901.
5. CRABTREE. — *J. de Chim. Phys.*, 12-413-1914.
6. ERDEY-GRUZ et VOLMER. — *Z. phys. Chem.*, 150-203-1930.
7. FORSTER. — *Elektrochem. wässriger Lösungen*, 4^e éd., p. 310 ff, 1923.
8. FROUMKINE. — *Z. physikal Chem.*, 160-116-1932.
9. GLASSTONE. — *J. Chem. Soc.*, 123-1745-1923.
10. — *Trans. Faraday Soc.*, 21-36-1925.
11. — *Electrochimie des solutions*, éd. française, chap. XVIII, pages 394 ff. 1935.
12. HABER et LUGGIN. — *Z. phys. Chem.*, 32-208-1900.
13. HERASYMENKO-SLENDYK. — *K. phys. Chem.*, 149-123-1930.
14. HEYROVSKY. — *Réc. trav. chim.*, 44-491-1925.
15. KOBOSSEW et NEKRASSOW. — *Z. Elektroch.*, 36-529-1930.
16. LEBLANC. — *Z. phys. Chem.*, 5-469-1890.
17. LEMARCHANDS et CONVERS. — *Ann. de l'Univ. de Lyon, Sciences. Sect. B. 3^e série*, 1936.
18. LEMARCHANDS et DEBIESSE. — *Bull. Soc. Chim.*, 2-1697-1935.
19. LORENTZ. — *Traité pratique d'Electrochimie*, traduction G. Hostelet p. 190-1905.
20. MÖLLER. — *Z. phys. Chem.*, 65-626-1908.
21. NEWBERRY. — *J. Chem. Soc.*, 105-2419-1914.
22. — *J. Chem. Soc.*, 109-1359-1916.
23. — *J. Chem. Soc.*, 121-7-1922.
24. NERNST. — *Theoretische Chemie*. Ed. allemande, 1921, p. 852.

25. ONADA. — *Z. anorg. Chem.*, 162-57-1927.
 26. — *Z. anorg. Chem.*, 165-93-1927.
 27. PAMFILOW et FEDEROWA. — *Ilwestia Dwnavo-Woss. Polyt. Inst.* 8-20-1924.
 28. RIDEAL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 42-94-1920.
 29. ROSZKOWSKY. — *Z. phys. Chem.*, 15-287-1894.
 30. SAND, WEEKS et WORREL. — *J. Chem. Soc.*, 123-456-1923.
 31. SAND, GRANT et LLOYD. — *J. Chem. Soc.*, 378-1927.
 32. TAFEL. — *Z. phys. Chem.*, 50-641-1905.
 33. THIEL et BREUNING. — *Z. anorg. Chem.*, 83-329-1913.
 34. THIEL et HAMMERSCHMIDT. — *Z. anorg. Chem.*, 132-15-1924.
 35. TOWNSEND. — *Camb. Phil. Soc.*, 5-9-1897.
 36. WESTRIP. — *J. chem. Soc.*, 125-1112-1924.
 37. KNOBEL, KAPLAN et EISEMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.* 46-2751-1927.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1 ^o Description du phénomène	1
2 ^o But des recherches	4
3 ^o Plan et Division du travail	5
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Théorie du phénomène :</i>	
Chapitre premier. — Rappel d'un travail de MM. Lemarchands et Convers	7
Chapitre II. — Etude théorique de la surtension	10
Chapitre III. — Relation théorique	13
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Mesures expérimentales :</i>	
Chapitre IV. — Critique des méthodes de mesure utilisées.	17
a) Surtension « minimum » et surtension à densité de courant définie	17
b) Méthodes de mesure	18
Chapitre V. — Mise au point de la méthode directe.....	23
a) Mesure des différences de potentiel	23
1 ^o Critique de la méthode d'opposition.....	23
2 ^o Méthode employée	24
a) Principe de mesure	24
β) Dispositif	24
γ) Etalonnage de l'appareil	26
b) Mesure de la surtension : Méthode directe....	27
Chapitre VI. — Mesure de la surtension sur une électrode de platine platiné. — Influence de la densité de courant et de la concentration initiale.....	31

Chapitre VII. — Mesures de la surtension sur une électrode de platine poli	52
a) Influence du temps	53
b) Influence de la densité de courant et de la concentration initiale	55
Chapitre VIII. — Mesures de la surtension sur une électrode de plomb	59
a) Modification de l'appareil de mesure.....	59
b) Influence du temps	60
c) Influence de la densité de courant et de la concentration initiale	62
Chapitre IX. — Conclusions	65
TROISIÈME PARTIE :	
Chapitre X. — Les théories de la surtension de l'hydrogène : Critique.....	67
a) Théorie de Tafel	67
b) Théorie de Nernst	71
c) Théorie de Möller.....	72
d) Théorie de Westrip et de Newbery	75
e) Théorie de la désorption de Rideal	77
f) Théorie de Heyrovsky et de Heyrasimenko et Slendyk.....	80
g) Théorie de Erdey-Grùz et Volmer	82
h) Conclusions	85
QUATRIÈME PARTIE. — <i>Résultats antérieurs. — Comparaison. — Critique. — Interprétation</i>	
Chapitre XI. — Influence de la nature du métal	89
Chapitre XII. — Influence de l'état de la surface	98
Chapitre XIII. — Rôle d'additions à l'électrolyte	103
Chapitre XIV. — Influence du temps	106
Chapitre XV. — Influence de la température	110
CINQUIÈME PARTIE. — <i>Conclusion</i>	115
NOTES BIOGRAPHIQUES	119

